

10/508861
PCT/JP03/03494

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

21.04.03

24 SEP 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年 3月26日

出願番号
Application Number:

特願2002-086174

[ST.10/C]:

[JP2002-086174]

出願人
Applicant(s):

住友化学工業株式会社

RECD 09 MAY 2003
WIPO PCT

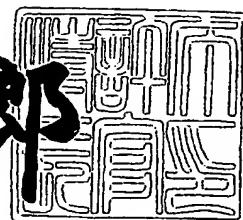
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 3月28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

大田信一郎



出証番号 出証特2003-3021924

【書類名】 特許願
【整理番号】 P154188
【提出日】 平成14年 3月26日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H05B 33/14
C07F 15/00

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内
【氏名】 小林 諭

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内
【氏名】 土居 秀二

【特許出願人】

【識別番号】 000002093
【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285
【弁理士】
【氏名又は名称】 久保山 隆
【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477
【弁理士】
【氏名又は名称】 神野 直美
【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000
【弁理士】
【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0109029

【プルーフの要否】 要

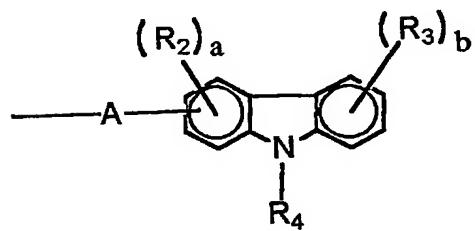
【書類名】 明細書

【発明の名称】 高分子発光体およびそれを用いた高分子発光素子

【特許請求の範囲】

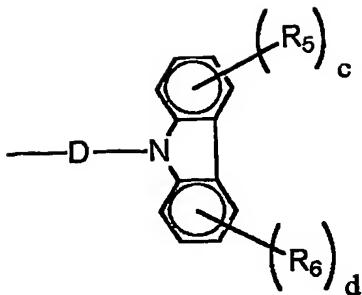
【請求項1】

高分子発光体であって、該発光体がその主鎖または側鎖に3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を有し、かつ下記一般式(2)または(3)で示される1価の基を有することを特徴とする高分子発光体。



(2)

(式中、Aは、共役系の2価の基である。R₂およびR₃はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールシリル基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルキルシリル基、アリル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリアルキルアルキニル基、シアノ基、または1価の複素環基を示す。R₄は、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、または1価の複素環基を示す。aは、0~3の整数を示す。bは、0~4の整数を示す。aまたはbが2以上の場合、各R₂またはR₃は、同一であっても異なるっていてもよく、互いに結合して環を形成してもよい。)

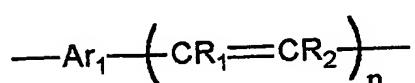


(3)

(式中、Dは、共役系の2価の基である。R₅およびR₆は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリールアルキルシリル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールシリル基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルキルシリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、シアノ基、または1価の複素環基を示す。c、dは、それぞれ独立に0～4の整数を示す。cまたはdが2以上の場合、各R₅またはR₆は、同一であっても、異なっていてもよく、互いに結合して環を形成してもよい。)

【請求項2】

下記一般式(1)で示される繰返し単位を含むことを特徴とする請求項1記載の高分子発光体。



(1)

(式中、 $A r_1$ は、アリーレン基または2価の複素環基を示す。 R_1 および R_2 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、上記式(2)で示される基、上記式(3)で示される基またはシアノ基を示す。nは0または1である。)

【請求項3】

陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも発光層を有し、該発光層が、請求項1または2に記載の高分子発光体を含むことを特徴とする高分子発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は高分子発光体および、該高分子発光体を用いた高分子発光素子（以下、高分子LEDということがある。）に関する。

【0002】

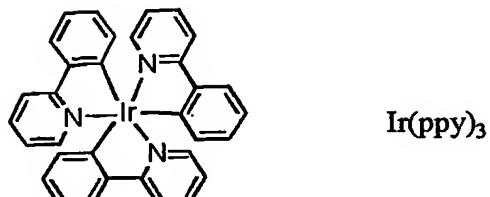
【従来の技術】

発光素子の発光層に用いる発光材料として、3重項励起状態からの発光を示す金属錯体（以下、3重項発光錯体ということがある）を発光層に用いた素子が発光効率が高いことが知られている。

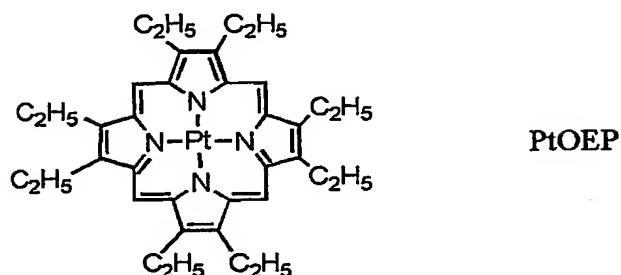
【0003】

3重項発光錯体としては、例えば、イリジウムを中心金属とするIr(ppy)3、(Appl.Phys.Lett., 75, 4 (1999))、白金を中心金属とする、PtOEP(Nature, 395, 151 (1998))、ユーロピウムを中心金属とするEu(TTA)3phen(Jpn.J.Appl.Phys., 34, 1883 (1995))等が知られている。

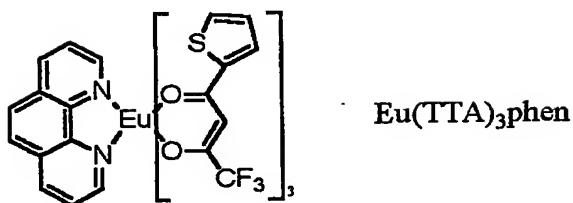
[0 0 0 4]



[0 0 0 5]



[0006]



[0007]

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記公知の3重項発光錯体を用いて発光層を形成するのには、通常真空蒸着法等の方法しか使用されず、塗布法により発光層を形成することが難しかった。

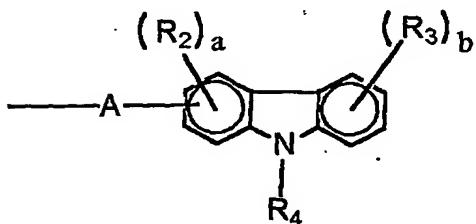
[0 0 0 8]

本発明の目的は、3重項発光錯体構造を分子内に有し、塗布法により発光層を形成しうる新規な高分子発光体および該高分子発光体を用いた発光素子を提供することにある。

【0009】

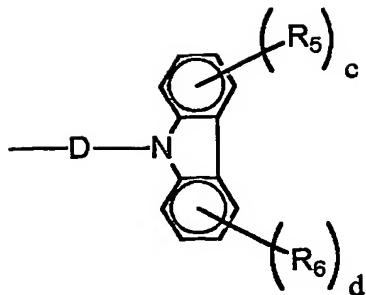
【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記問題を解決すべく銳意検討した結果、高分子発光体であつて、該発光体がその主鎖または側鎖に下記一般式(2)または(3)で示される1価の基を有する高分子発光体が3重項発光錯体構造を分子内に有し、塗布法により発光層を形成しうることを見出し、本発明に至った。



(2)

(式(2)中、Aは、共役系の2価の基である。R₂およびR₃はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールシリル基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルキルシリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、シアノ基、または1価の複素環基を示す。R₄は、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、または1価の複素環基を示す。aは、0～3の整数を示す。bは、0～4の整数を示す。aまたはbが2以上の場合、各R₂またはR₃は、同一であつても、異なっていてもよく、互いに結合して環を形成してもよい。)



(3)

(式(3)中、Dは、共役系の2価の基である。R₅、R₆は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールシリル基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルキルシリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、シアノ基、または1価の複素環基を示す。c、dは、それぞれ独立に0～4の整数を示す。cまたはdが2以上の場合、各R₅またはR₆は、同一であっても、異なっていてもよく、互いに結合して環を形成してもよい。)

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明において3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造とは、3重項発光錯体から誘導された構造をいう。

3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造の母体である3重項発光錯体について説明する。

3重項発光錯体とは通常重金属錯体であり、例えば、該錯体から磷光発光を発生し得る錯体をいう。ただし、この磷光発光に加えて蛍光発光が観測される錯体

も含まれる。

【0011】

3重項発光錯体としては、従来から低分子系のEL発光性材料として利用されてきたものであり、これらの材料は例えばNature, (1998), 395, 151, Appl. Phys. Lett. (1999), 75(1), 4, Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. (2001), 4105(Organic Light-Emitting Materials and Devices I V), 119, J. Am. Chem. Soc., (2001), 123, 4304, Appl. Phys. Lett., (1997), 71(18), 2596, Syn. Met., (1998), 94(1), 103, Syn. Met., (1999), 99(2), 1361, Adv. Mater., (1999), 11(10), 852 に開示されている。

【0012】

3重項発光錯体の中心金属としては、通常、原子番号50以上の原子で、該錯体にスピン-軌道相互作用があり、1重項状態と3重項状態間の項間交差が起きる金属である。

【0013】

3重項発光錯体の中心金属としては、例えば、レニウム、イリジウム、オスミウム、スカンジウム、イットリウム、白金、金、およびラントノイド類のユーロピウム、テルビウム、ツリウム、ディスプロシウム、サマリウム、プラセオジウム、ガドリニウムなどが挙げられ、イリジウム、白金、金、ユーロピウムが好ましく、イリジウム、白金、金が特に好ましく、イリジウムが最も好ましい。

【0014】

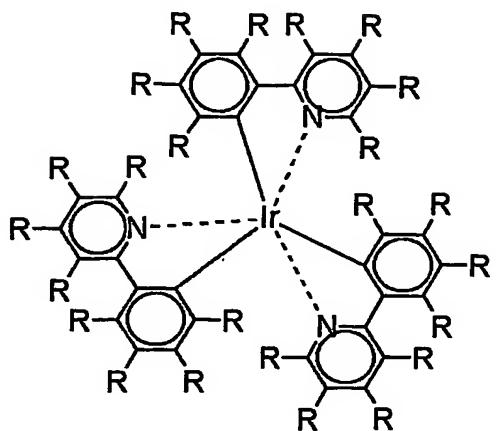
3重項発光錯体の配位子は、通常有機配位子であり、その炭素数は、通常4～60程度である。

【0015】

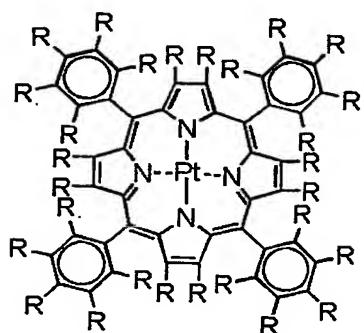
3重項発光錯体の配位子としては、例えば、8-キノリノールおよびその誘導体、ベンゾキノリノールおよびその誘導体、2-フェニル-1-ピリジンおよびその誘導体、2-フェニル-1-ベンゾチアゾールおよびその誘導体、2-フェニル-1-ベンゾキサゾールおよびその誘導体、ポルフィリンおよびその誘導体などが挙げられる。

【0016】

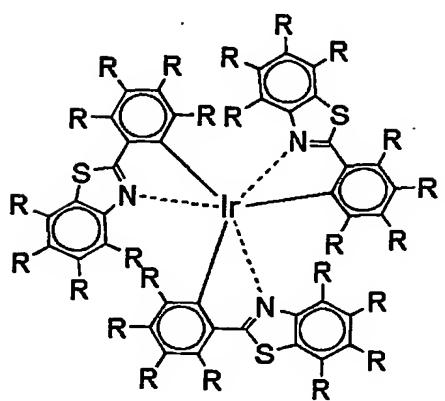
3重項発光錯体としては、例えば、以下のもののがあげられる。

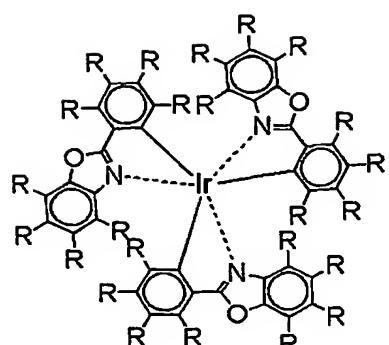


【0017】

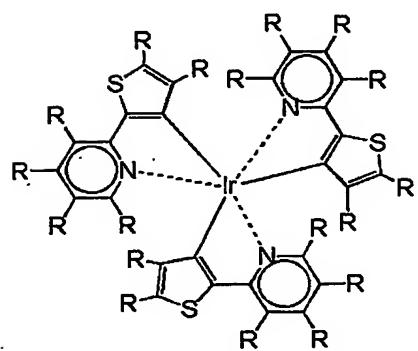


【0018】

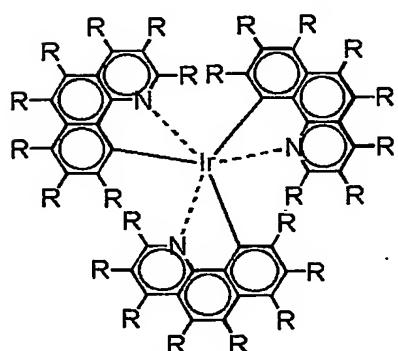




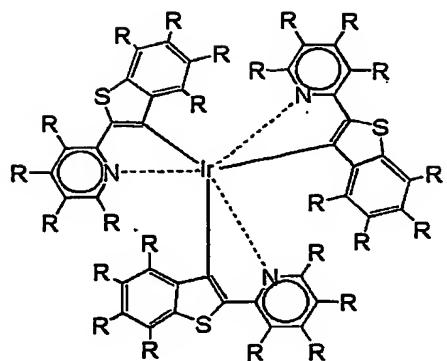
【0019】



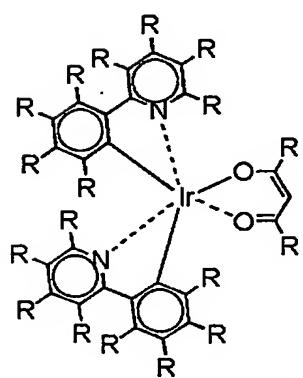
【0020】



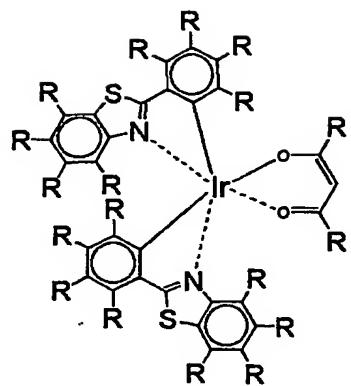
【0021】



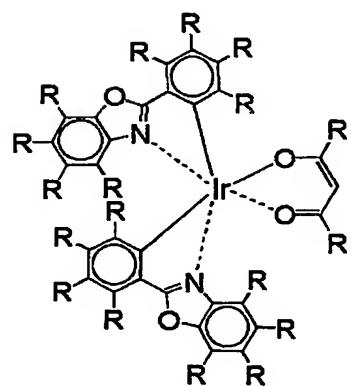
【0022】



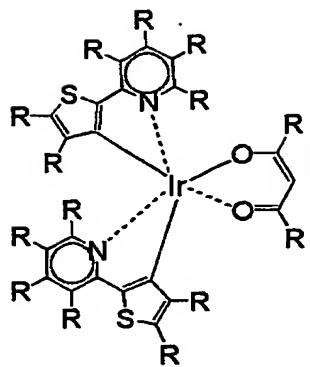
【0023】



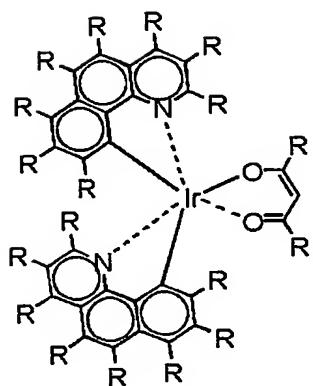
【0024】



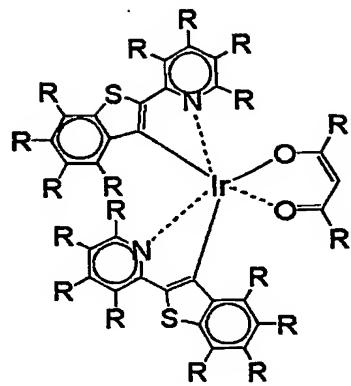
【0025】



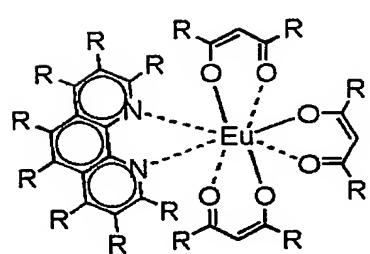
【0026】



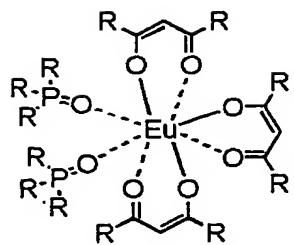
【0027】



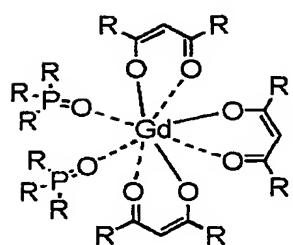
【0028】



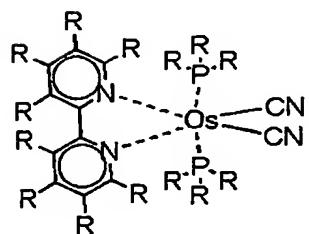
【0029】



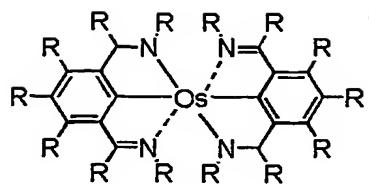
【0030】



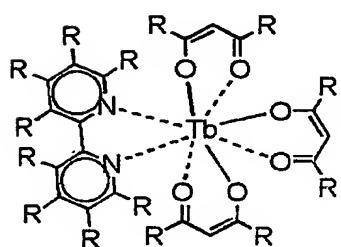
【0031】



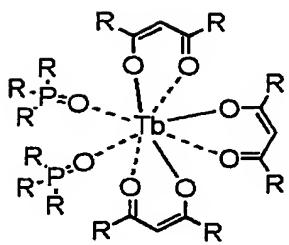
【0032】



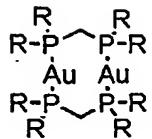
【0033】



【0034】



【0035】



【0036】

ここで、Rは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリールアミノ基、1価の複素環基、上記式(2)で示される基、上記式(3)で示される基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。溶媒への溶解性を高めるためには、が好ましく、また置換基を含めた繰り返し単位の形状の対称性が少ないことが好ましい。

【0037】

アルキル基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1～20程度であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、3,7-ジメチルオクチル基、ラウリル基などが挙げられ、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、3,7-ジメチルオクチル基が好ましい。

【0038】

アルコキシ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1～20程度であり、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、i-プロピルオキシ基、ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3,7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基などが挙げられ

、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基が好ましい。

【0039】

アルキルチオ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1～20程度であり、具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、i-プロピルチオ基、ブチルチオ基、i-ブチルチオ基、t-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基、ラウリルチオ基などが挙げられ、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基が好ましい。

【0040】

アルキルシリル基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1～60程度であり、具体的には、メチルシリル基、エチルシリル基、プロピルシリル基、i-プロピルシリル基、ブチルシリル基、i-ブチルシリル基、t-ブチルシリル基、ペンチルシリル基、ヘキシルシリル基、シクロヘキシルシリル基、ヘプチルシリル基、オクチルシリル基、2-エチルヘキシルシリル基、ノニルシリル基、デシルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルシリル基、ラウリルシリル基、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、i-プロピルジメチルシリル基、ブチルジメチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、ヘプチルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2-エチルヘキシルジメチルシリル基、ノニルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルジメチルシリル基、ラウリルジメチルシリル基などが挙げられ、ペンチルシリル基、ヘキシルシリル基、オクチルシリル基、2-エチルヘキシルシリル基、デシルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2-エチルヘキシルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルジメチルシリル基が好ましい。

【0041】

アルキルアミノ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、モノアルキルアミノ基でもジアルキルアミノ基でもよく、炭素数は通常1～40程度であり、具体的には、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、i-ブロピルアミノ基、ブチルアミノ基、i-ブチルアミノ基、t-ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、3,7-ジメチルオクチルアミノ基、ラウリルアミノ基などが挙げられ、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、デシルアミノ基、3,7-ジメチルオクチルアミノ基が好ましい。

【0042】

アリール基は、炭素数は通常6～60程度であり、具体的には、フェニル基、C₁～C₁₂アルコキシフェニル基（C₁～C₁₂は、炭素数1～12であることを示す。以下も同様である。）、C₁～C₁₂アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示され、C₁～C₁₂アルコキシフェニル基、C₁～C₁₂アルキルフェニル基が好ましい。

【0043】

アリールオキシ基は、炭素数は通常6～60程度であり、具体的には、フェノキシ基、C₁～C₁₂アルコキシフェノキシ基、C₁～C₁₂アルキルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基などが例示され、C₁～C₁₂アルコキシフェノキシ基、C₁～C₁₂アルキルフェノキシ基が好ましい。

【0044】

アリールアルキル基は、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル-C₁～C₁₂アルキル基、C₁～C₁₂アルコキシフェニル-C₁～C₁₂アルキル基、C₁～C₁₂アルキルフェニル-C₁～C₁₂アルキル基、1-ナフチル-C₁～C₁₂アルキル基、2-ナフチル-C₁～C₁₂アルキル基などが例示され、C₁～C₁₂アルコキシフェニル-C₁～C₁₂アルキル基、C₁～C₁₂アルキルフェニル-C₁～C₁₂アルキル基が好ましい。

【0045】

アリールアルコキシ基は、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル-C₁～C₁₂アルコキシ基、C₁～C₁₂アルコキシフェニル-C₁～C₁₂アルコキシ基、C₁～C₁₂アルキルフェニル-C₁～C₁₂アルコキシ基、1-ナフチル-C₁～C₁₂アルコキシ基、2-ナフチル-C₁～C₁₂アルコキシ基などが例示され、C₁～C₁₂アルコキシフェニル-C₁～C₁₂アルコキシ基、C₁～C₁₂アルキルフェニル-C₁～C₁₂アルコキシ基が好ましい。

【0046】

アリールアルケニル基は、炭素数は通常8～60程度であり、具体的には*cis*-フェニルアルケニル基、*trans*-フェニルアルケニル基、*cis*-トリルアルケニル基、*trans*-トリルアルケニル基、*cis*-1-ナフチルアルケニル基、*trans*-1-ナフチルアルケニル基、*cis*-2-ナフチルアルケニル基、*trans*-2-ナフチルアルケニル基などが例示される。

【0047】

アリールアルキニル基は、炭素数は通常8～60程度であり、具体的にはフェニルアルキニル基、トリルアルキニル基、1-ナフチルアルキニル基、2-ナフチルアルキニル基などが例示される。

【0048】

アリールアミノ基は、炭素数は通常6～60程度であり、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、C₁～C₁₂アルコキシフェニルアミノ基、ジ(C₁～C₁₂アルコキシフェニル)アミノ基、ジ(C₁～C₁₂アルキルフェニル)アミノ基、1-ナフチルアミノ基、2-ナフチルアミノ基などが例示され、C₁～C₁₂アルキルフェニルアミノ基、ジ(C₁～C₁₂アルキルフェニル)アミノ基が好ましい。

【0049】

1価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子1個を除いた残りの原子団をいい、炭素数は通常4～60程度であり、具体的には、チエニル基、C₁～C₁₂アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、C₁～C₁₂アルキルピリジル基などが例示され、チエニル基、C₁～C₁₂アルキルチエニル基、ピリジル基、C₁～C₁₂アルキルピリジル基が好ましい。

【0050】

Rの例のうち、高分子発光体の溶媒への溶解性を高めるためには、1つ以上に環状または長鎖のあるアルキル鎖が含まれることが好ましくは、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、3, 7-ジメチルオクチル基が例示される。また、2つの置換基が連結されて環を形成していても良い。さらに、アルキル鎖の一部の炭素原子がヘテロ原子を含む基で置き換えられていてもよく、それらのヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子などが例示される。

【0051】

さらに、R中の、アリール基や1価の複素環基は、それらがさらに1つ以上の置換基を有していてもよい。

【0052】

本発明の高分子発光体は、3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造をその主鎖に有していてもよく、側鎖に有していてもよく、また、主鎖の末端に有していてもよい。

【0053】

3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造をその主鎖に有する高分子発光体とは、3重項励起状態から発光を示す錯体に配位した芳香環またはその縮環部が主鎖に含まれる場合、または主鎖に金属が含まれる場合を意味する。

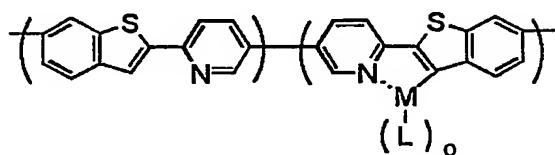
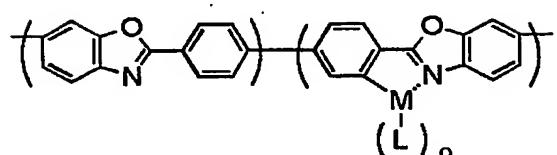
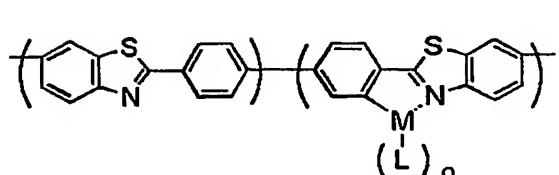
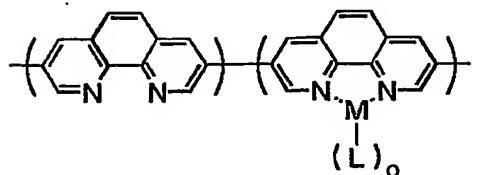
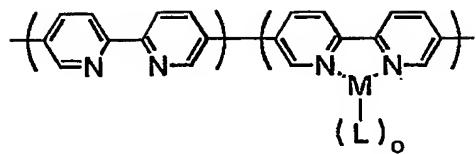
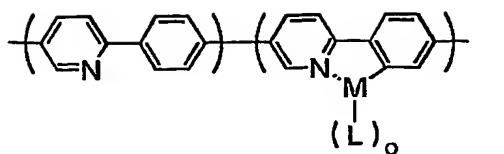
【0054】

また、本発明の高分子発光体の金属錯体構造に含まれる配位子のうち少なくとも1つが、高分子主鎖に含まれる繰返し単位と同一の構造を含む場合、金属含量を制御できる点で好ましい。

すなわち、配位子の構造を主鎖に有する場合、高分子化合物を製造した後に錯体化をおこなうことにより、本発明の高分子発光体を製造することができる。

具体的には、以下の構造が例示される。

【0055】



【0056】

3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造をその側鎖に有する高分子発光体とは、3重項励起状態から発光を示す錯体に配位した芳香環またはその縮環部が主鎖と結合を介して連結する場合を意味する。ここでいう結合とは、単結合、2重結合などの直接結合；酸素原子、硫黄原子、セレン原子などの原子を介した結合；またはメチレン基、アルキレン基、アリーレン基などの2価の結合基を介した結合を示す。

中でも、共役のつながった側鎖に3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を有することが好ましい。

【0057】

3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を側鎖に有している場合、該金属錯体構造の少なくとも1つの配位子に含まれる芳香族環と、高分子主鎖に含まれる芳香族環とが炭素-炭素単結合で連結されていることが望ましい。

【0058】

本発明の高分子発光体のなかで、共役系高分子発光体であるものが好ましい。

ここに、共役系高分子発光体とはポリマーの主鎖骨格に沿って非局在 π 電子対が存在している高分子発光体即ち、主鎖が共役系高分子である高分子発光体を意味する。この非局在電子としては、2重結合のかわりに不対電子または孤立電子対が共鳴に加わる場合もある。

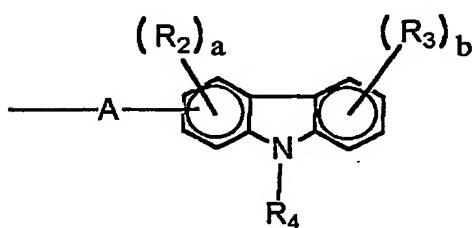
【0059】

本発明の1つの実施形態としては、3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を2種類以上有する高分子発光体すなわち、その主鎖、側鎖または末端のいずれか2つ以上に3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を有する高分子発光体である。それぞれの金属錯体構造は、互いに同じ金属を有していてもよいし、異なる金属を有していても良い。また、それぞれの金属錯体構造は、互いに異なる発光色を有していても良い。例えば、緑色に発光する金属錯体構造と、赤色に発光する金属錯体構造の両方が1つの高分子発光体に含まれている場合などが例示される。このとき、適度な量の金属錯体構造が含まれるように設計することにより、発光色を制御することができるので、好ましい。

【0060】

本発明の高分子発光体は下記式(2)または(3)で示される1価の基を有する。これにより、発光効率を高めることができる。

【0061】



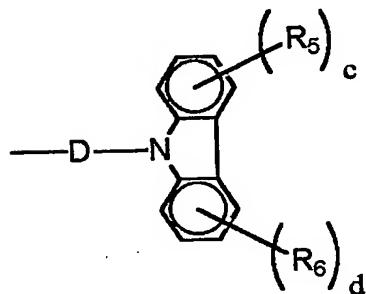
(2)

【0062】

式中、 A は、共役系の2価の基である。 R_2 および R_3 はそれぞれ独立にハロゲン

原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールシリル基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルキルシリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、シアノ基、または1価の複素環基を示す。R₄は、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、または1価の複素環基を示す。aは、0～3の整数を示す。bは、0～4の整数を示す。aまたはbが2以上の場合、各R₂またはR₃は、同一であっても、異なっていてもよく、互いに結合して環を形成してもよい。

【0063】



(3)

【0064】

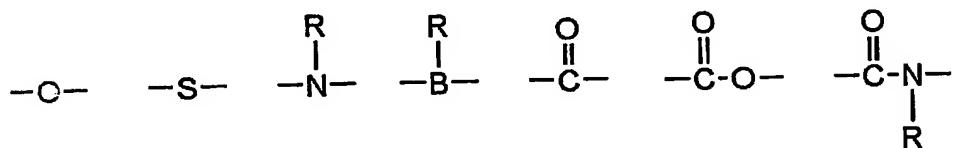
式中、Dは、共役系の2価の基である。R₅およびR₆は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールシリル基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルキルシリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、シアノ基、または1価の複素環基を示す。c、dは、それぞれ独立に0～4の整数を示す。cまたはdが2以上の場合、各R₅またはR₆は、同一であっても、異なっていてもよく、互いに結合して環を形成してもよい。)

【0065】

R_2 乃至 R_6 におけるハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールシリル基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルキルシリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、シアノ基、1価の複素環基としては、上記Rに例示のものと同様である。

【0066】

AまたはDにおける共役系の2価の基としては、単結合、ピニレン基、アセチレン基、アリーレン基、2価の複素環基、以下に示す結合単位、およびこれらの基の2つ以上の組合せが挙げられる



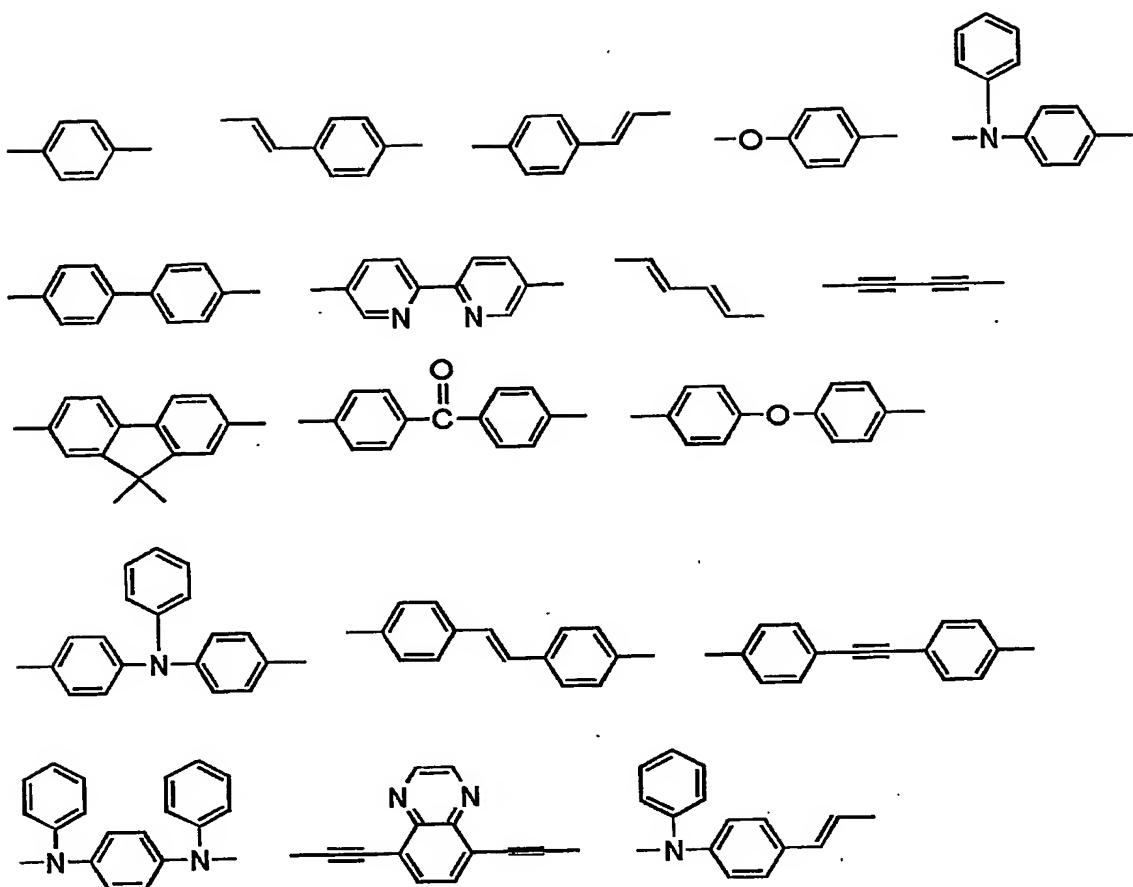
(式中、Rはアルキル基、アリール基または1価の複素環基を示す。)

【0067】

AまたはDにおけるアリーレン基、2価の複素環基としては、以下に例示のものと同様である。

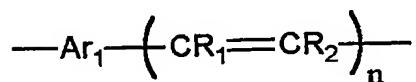
【0068】

AまたはDの具体例として、以下の基が例示されるが、これらに限定されるものではない。



[0069]

本発明の高分子発光体は下記式（1）で示される繰返し単位を含むことが好ましい。



(1)

式中、 Ar_1 は、アリーレン基または2価の複素環基を示す。 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、上記式(2)で示される基、上記式(3)で示される基またはシアノ基を示す。nは0または1である。

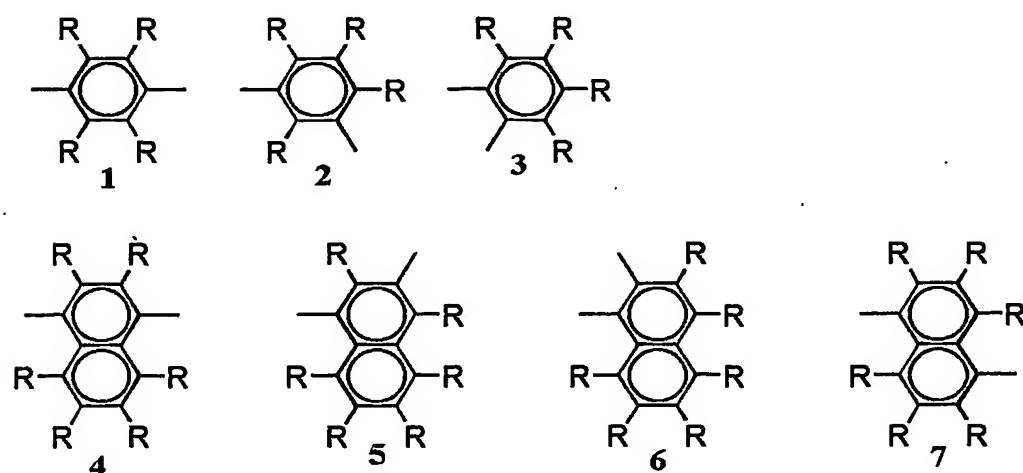
【0070】

R_1 または R_2 で示されるアルキル基、アリール基、1価の複素環基としては、上記Rに例示のものと同様である。

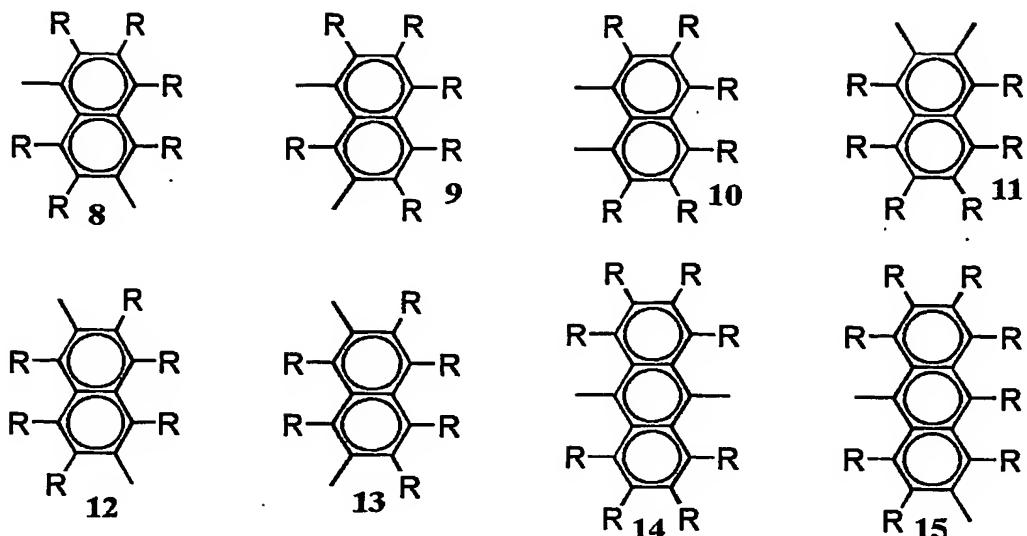
【0071】

Ar_1 で示されるアリーレン基としては、通常炭素数6～60、好ましくは6～20であり、フェニレン基（例えば、下図の式1～3）、ナフタレンジイル基（下図の式4～13）、アントラセニレン基（下図の式14～19）、ビフェニレン基（下図の式20～25）、トリフェニレン基（下図の式26～28）、縮合環化合物基（下図の式29～38）などが例示される。なおアリーレン基の炭素数には、置換基Rの炭素数は含まれない。

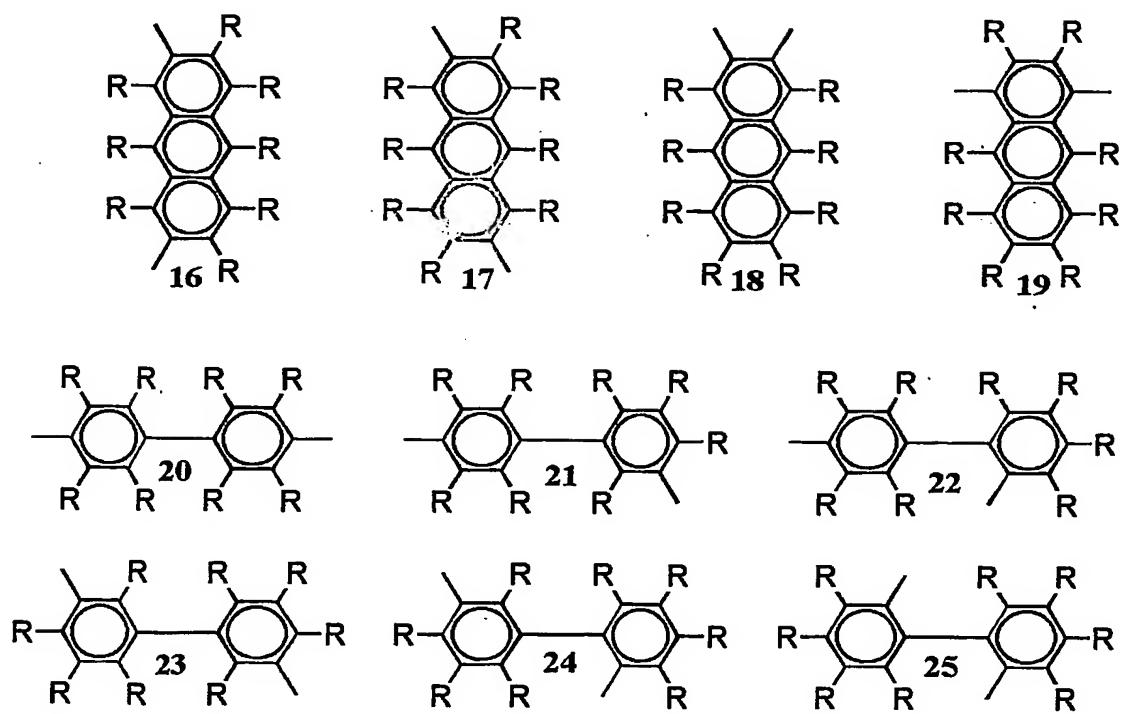
【0072】



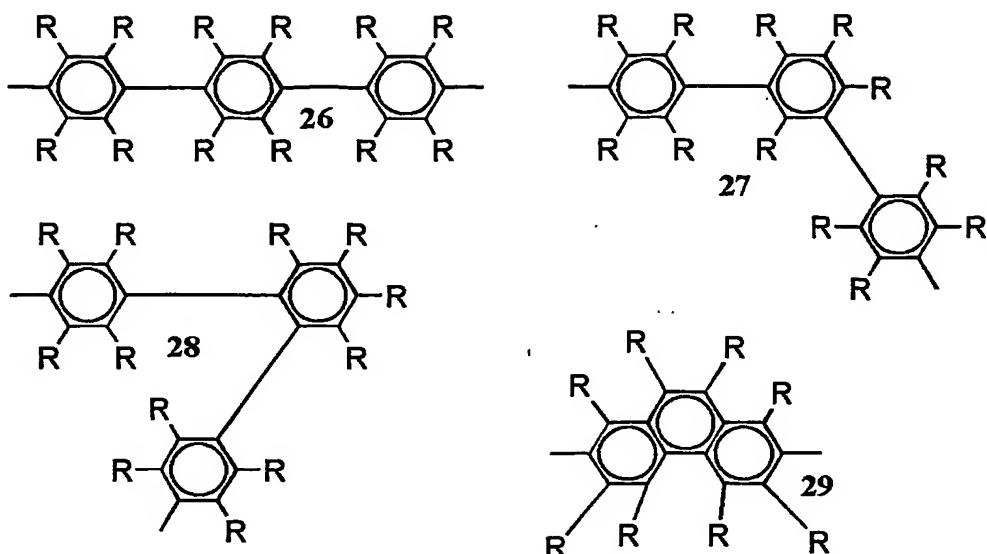
【0073】



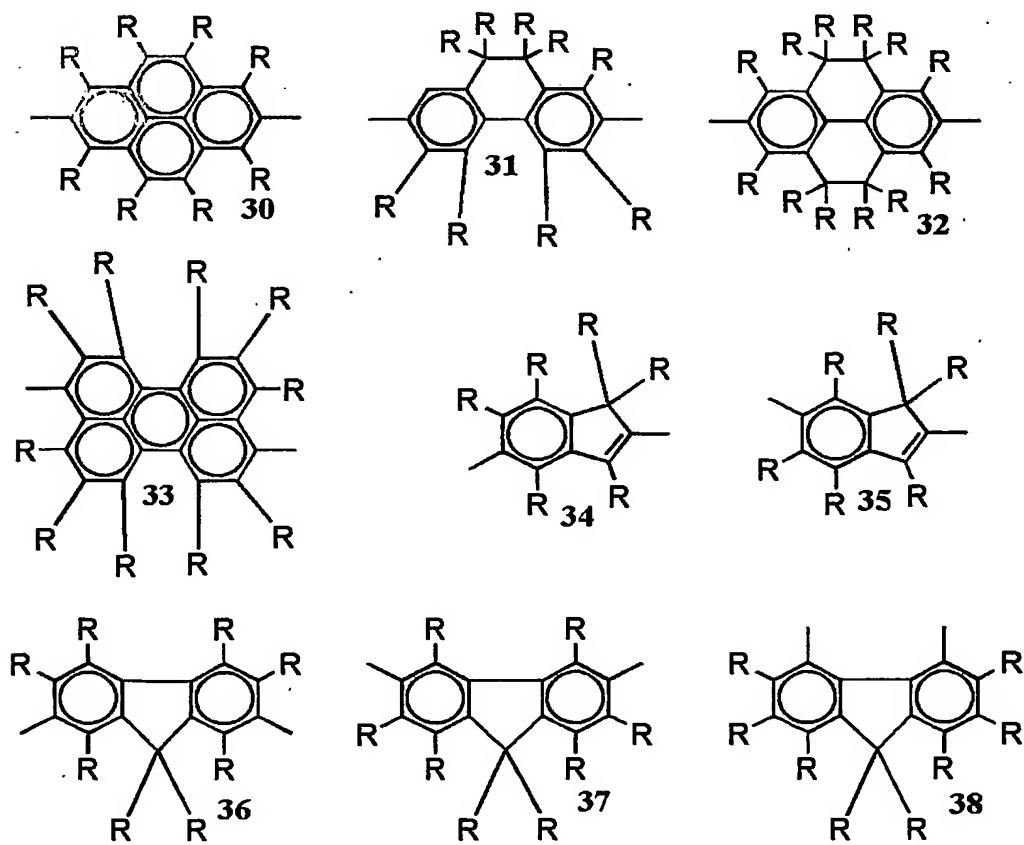
【0074】



【0075】



【0076】



【0077】

本発明において、2価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子2個を除いた残りの原子団をいい、炭素数は、通常4～60、好ましくは4～20である。なお2価の複素環基の炭素数には、置換基の炭素数は含まれない。

【0078】

ここに複素環化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素が炭素原子だけでなく、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素などのヘテロ原子を環内に含むものをいう。

【0079】

2価の複素環基としては、例えば以下のものが挙げられる。

【0080】

ヘテロ原子として、窒素を含む2価の複素環基；ピリジンジイル基（下図の式39～44）、ジアザフェニレン基（下図の式45～48）、キノリンジイル基（下図の式49～63）、キノキサリンジイル基（下図の式64～68）、アクリジンジイル基（下図の式69～72）、ビピリジルジイル基（下図の式73～75）、フェナントロリンジイル基（下図の式76～78）、など。

ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含みフルオレン構造を有する基（下図の式79～93）。また、窒素原子を含む式82～84のカルバゾールやトリフェニルアミンジイル基などの芳香族アミンモノマーを有していることが発光効率の点で望ましい。

【0081】

ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環基；（下図の式94～98）が挙げられる。

【0082】

ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環縮合複素環基；（下図の式99～109）、ベンゾチアジアゾール-4,7-ジイル基やベンゾオキサジアゾール-4,7-ジイル基などが挙げられる。

【0083】

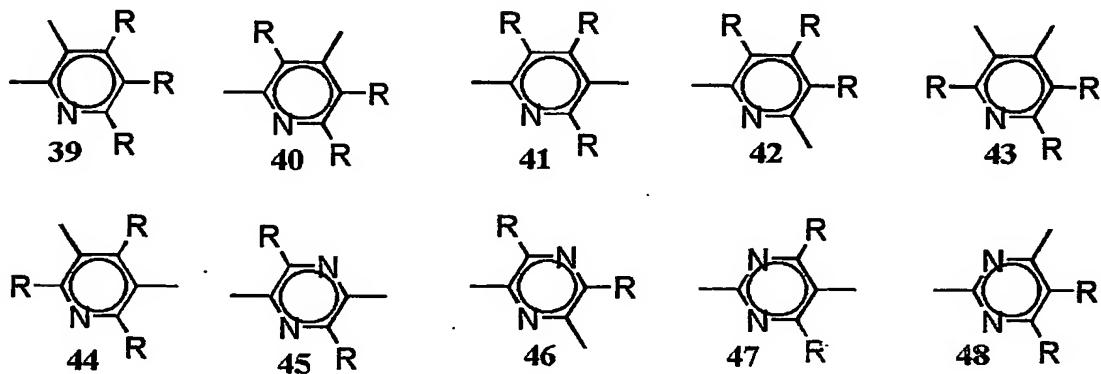
ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環基でそ

のヘテロ原子の α 位で結合し 2 量体やオリゴマーになっている基：（下図の式 110 ~ 118）が挙げられる。

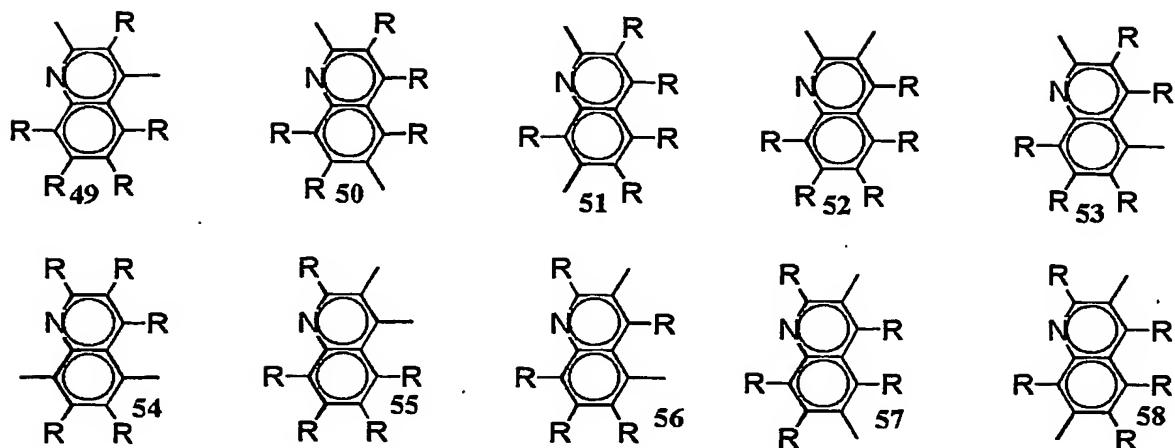
[0084]

ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環基でそのヘテロ原子の α 位でフェニル基に結合している基：（下図の式112～118）が挙げられる。

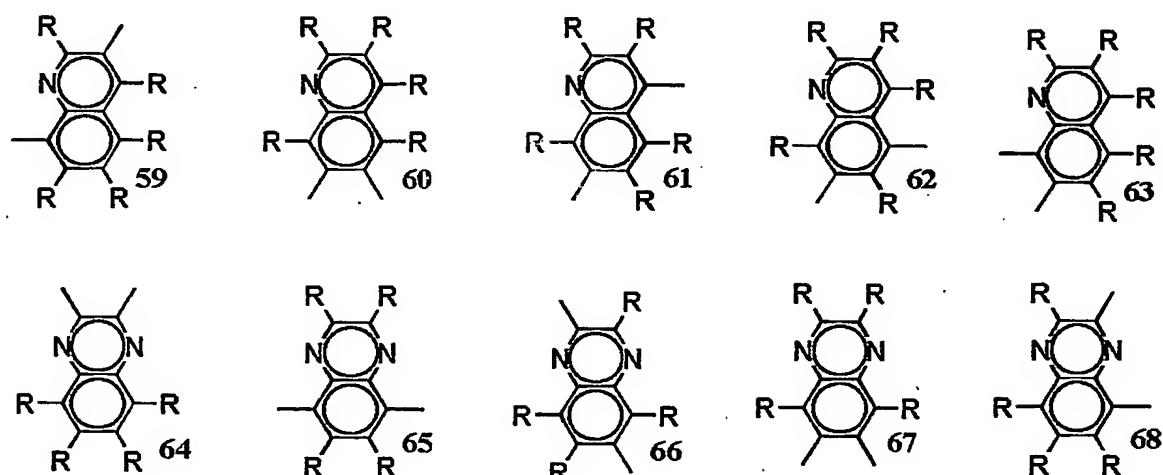
(0085)



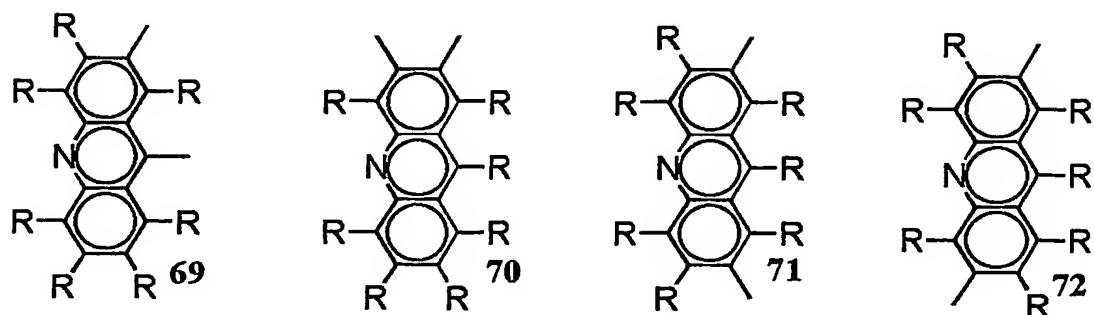
【0086】



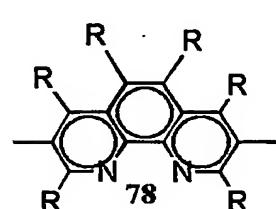
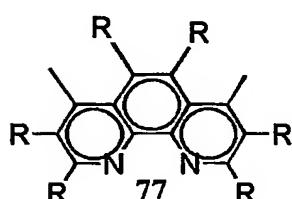
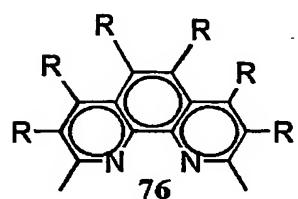
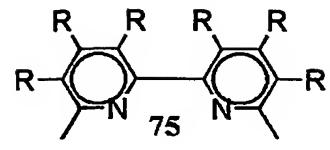
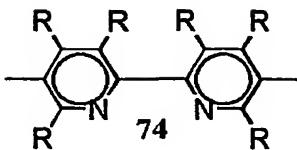
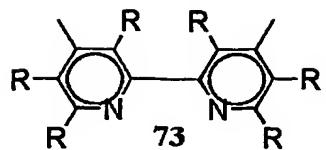
【0087】



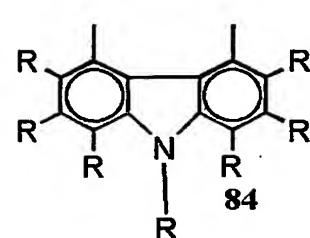
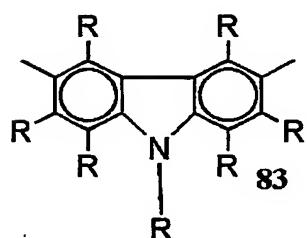
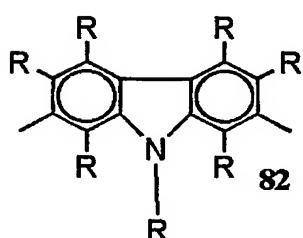
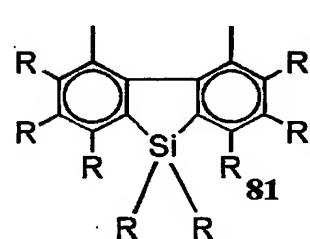
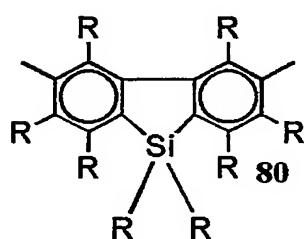
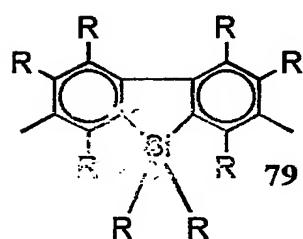
【0088】



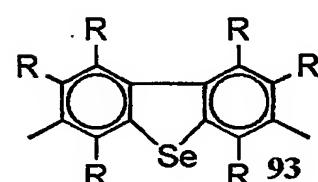
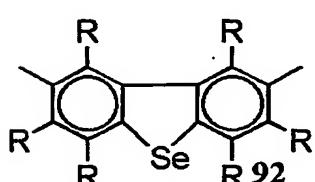
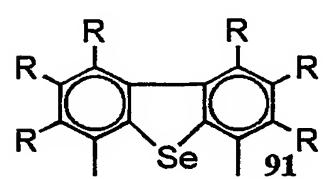
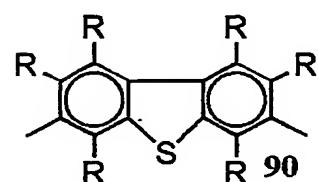
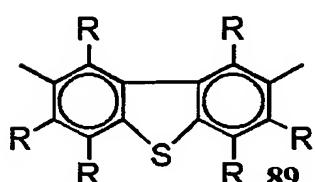
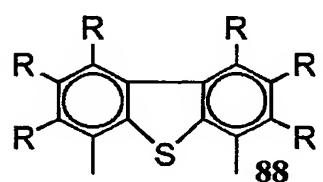
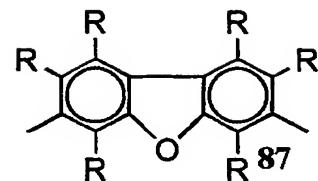
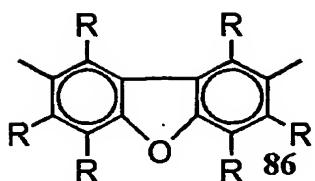
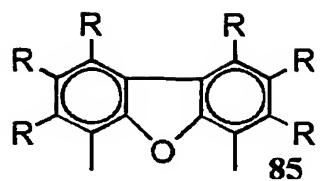
【0089】



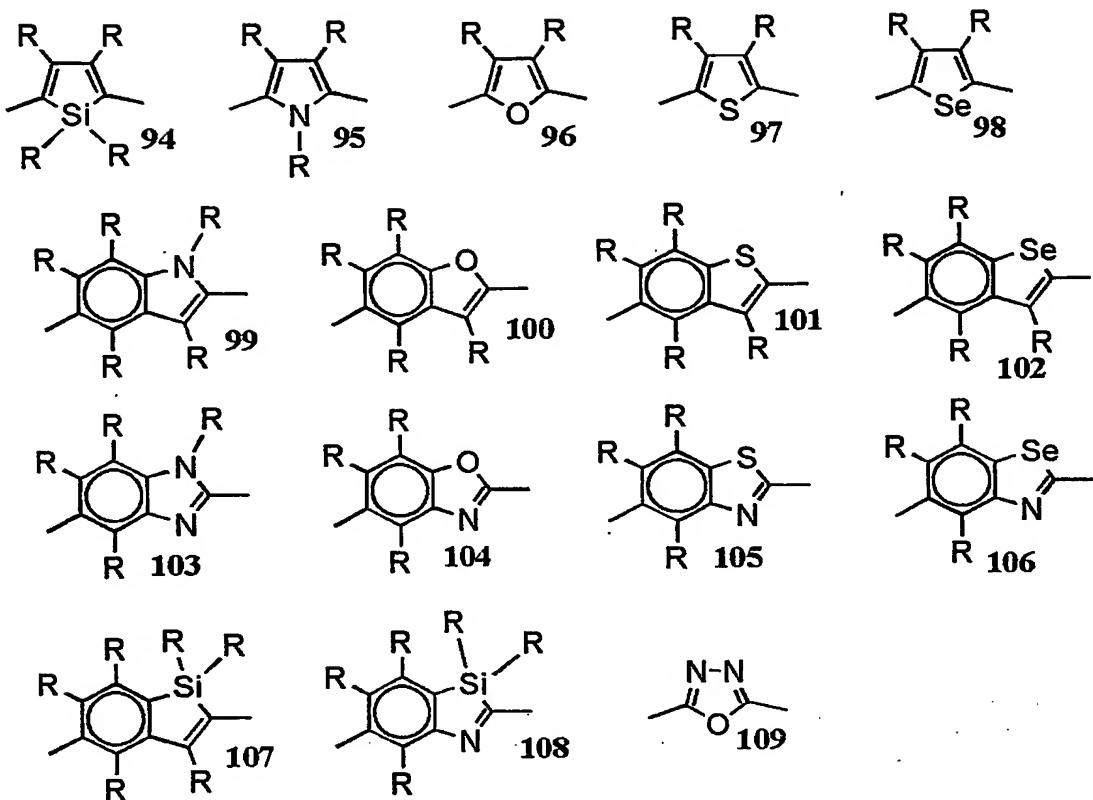
【0090】



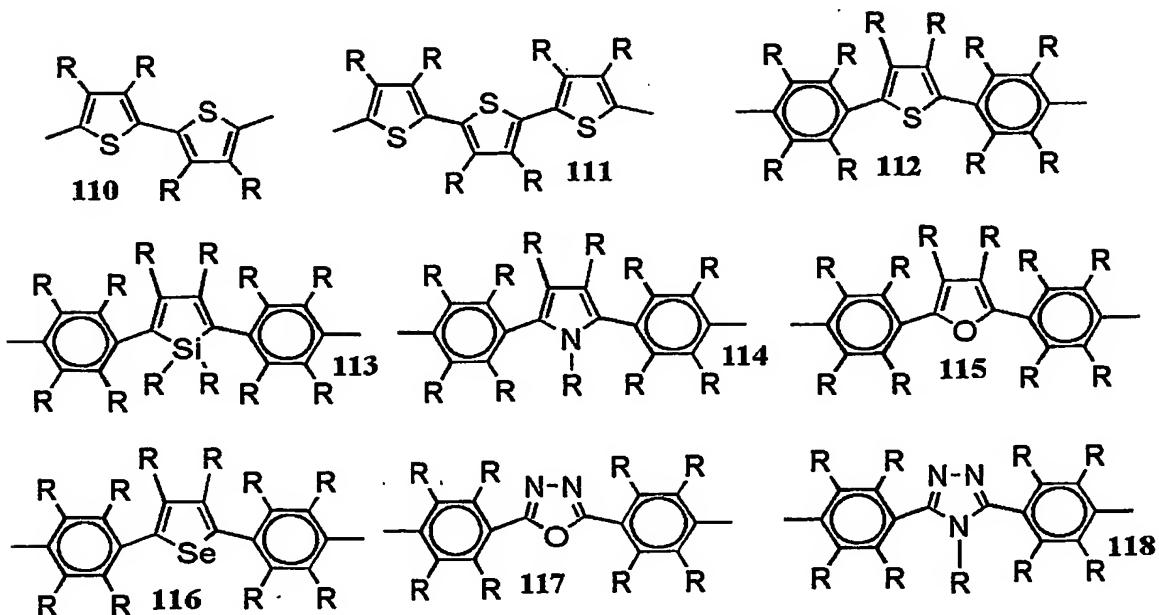
【0091】



【0092】



【0093】

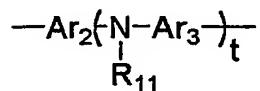


【0094】

ここで、Rは、上記と同様の基を示す。

【0095】

本発明の高分子発光体は、下記式(4)で示される繰返し単位を含むことは、発光効率の点で望ましい。

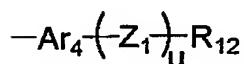


(4)

【0096】

式中、Ar₂およびAr₃はそれぞれ独立にアリーレン基または2価の複素環基であり、Ar₂とAr₃は架橋しない。またR₁₁は、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、上記式(2)で示される基、上記式(3)で示される基、下記(5)で示される基、または下記(6)で示される基を示す。tは1～4の整数である。

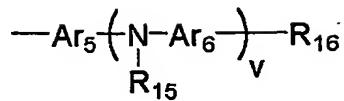
【0097】



(5)

式中、Ar₄はアリーレン基または2価の複素環基である。R₁₂は、水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、または下記式(6)で示される基を示す。Z₁は、-CR₁₃=CR₁₄-または-C≡C-を表す。R₁₃およびR₁₄はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基上記式(2)で示される基、上記式(3)で示される基またはシアノ基を示す。uは0～2の整数である。)

【0098】



(6)

式中、 Ar_5 および Ar_6 はそれぞれ独立にアリーレン基または 2 倍の複素環基である。また、 R_{15} はアルキル基、アリール基、上記式 (2) で示される基、上記式 (3) で示される基または 1 倍の複素環基を示す。 R_{16} は水素原子、アルキル基、アリール基または 1 倍の複素環基を示す。 v は 1 ~ 4 の整数である。

【0099】

Ar_2 乃至 Ar_6 におけるアリーレン基、2 倍の複素環基としては、上記 Ar_1 に例示のものと同様である。

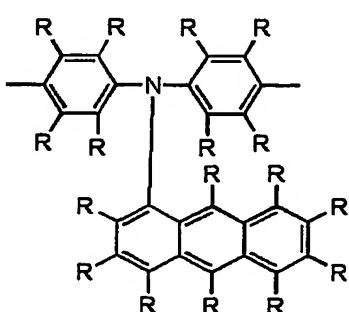
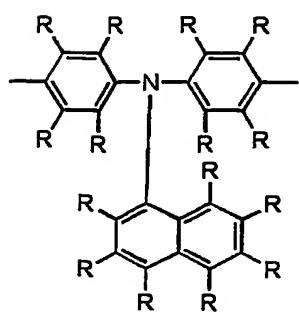
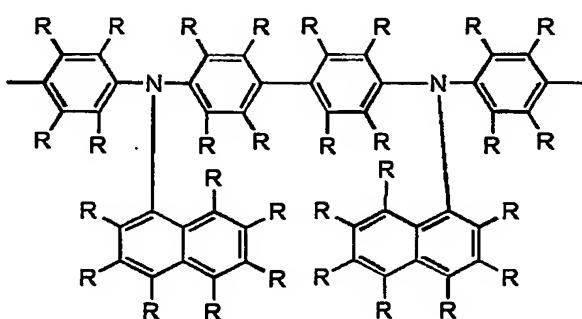
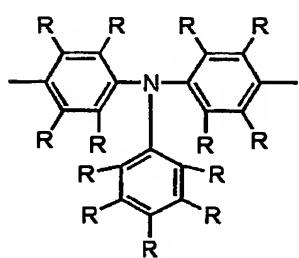
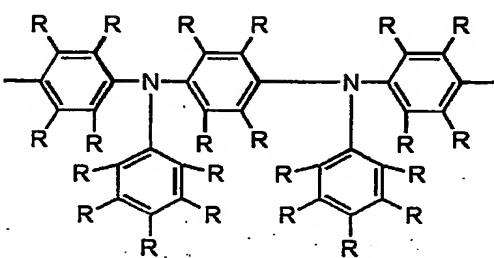
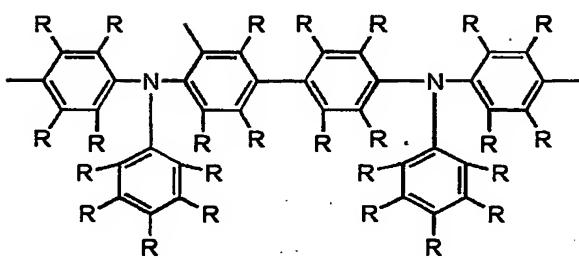
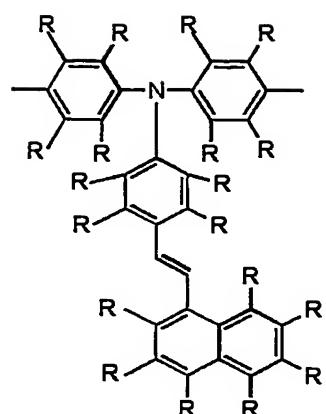
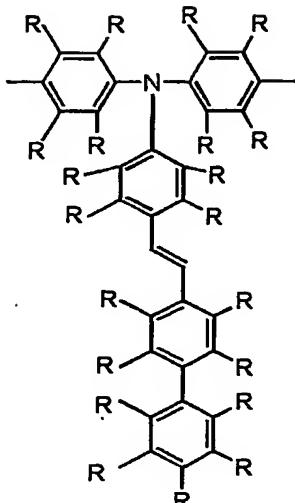
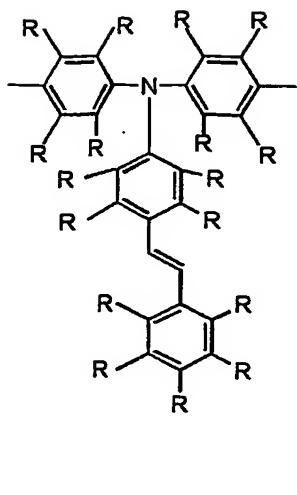
【0100】

R_{11} 乃至 R_{13} におけるアルキル基、アリール基、1 倍の複素環基としては、上記 R に例示のものと同様である。

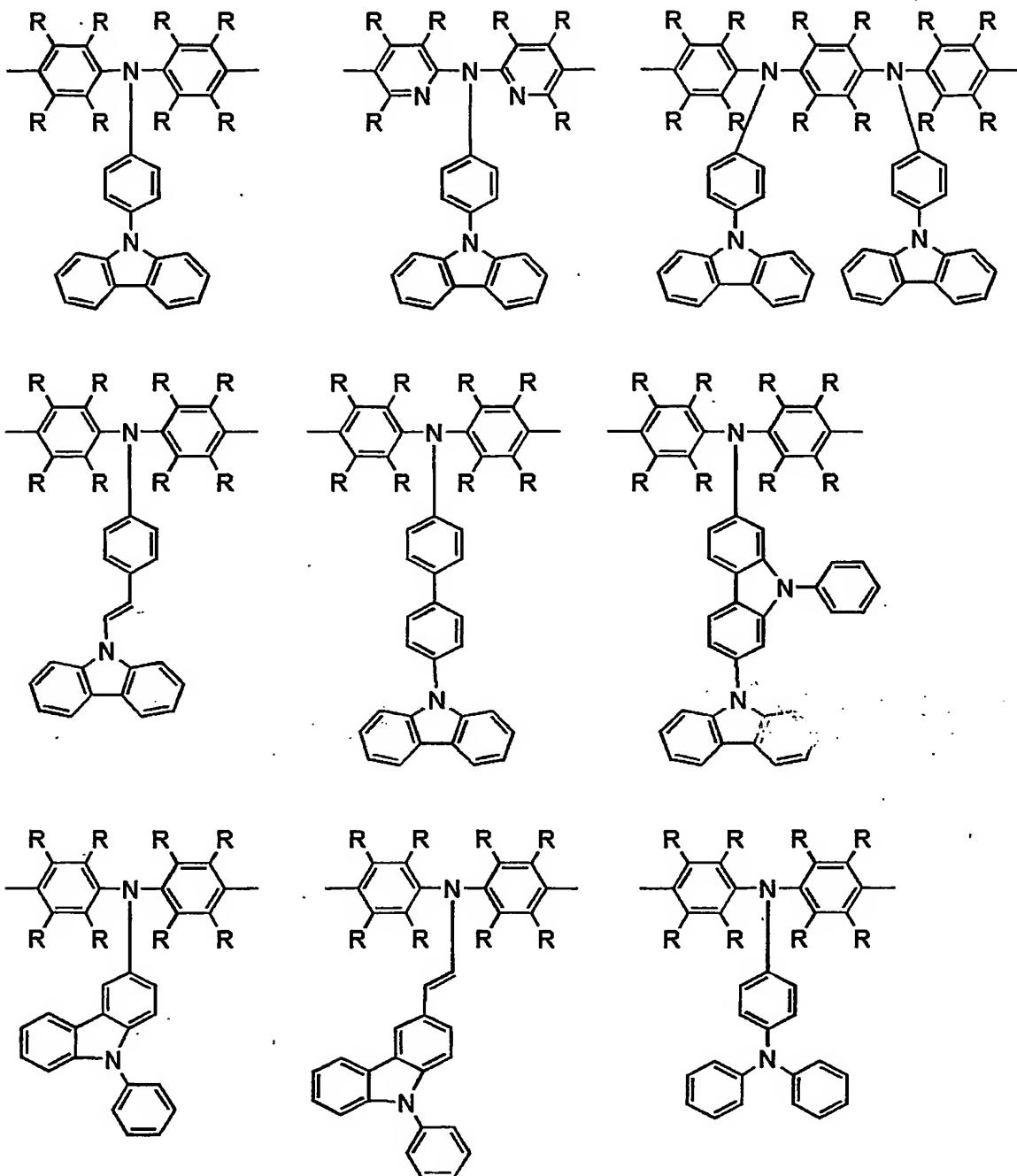
【0101】

上記式 (4) で示される繰り返し単位の好ましい具体例としては、下図のものが挙げられる。

【0102】



【0103】



式中、Rは上記と同じ。

【0104】

また、ポリマーの末端基は、重合活性基がそのまま残っていると、素子にしたときの発光特性や寿命が低下する可能性があるので、安定な基で保護されていて

も良い。主鎖の共役構造と連続した共役結合を有しているものが好ましく、例えば、炭素-炭素結合を介してアリール基または複素環基と結合している構造が例示される。具体的には、特開平9-45478号公報の化10に記載の置換基等が例示される。

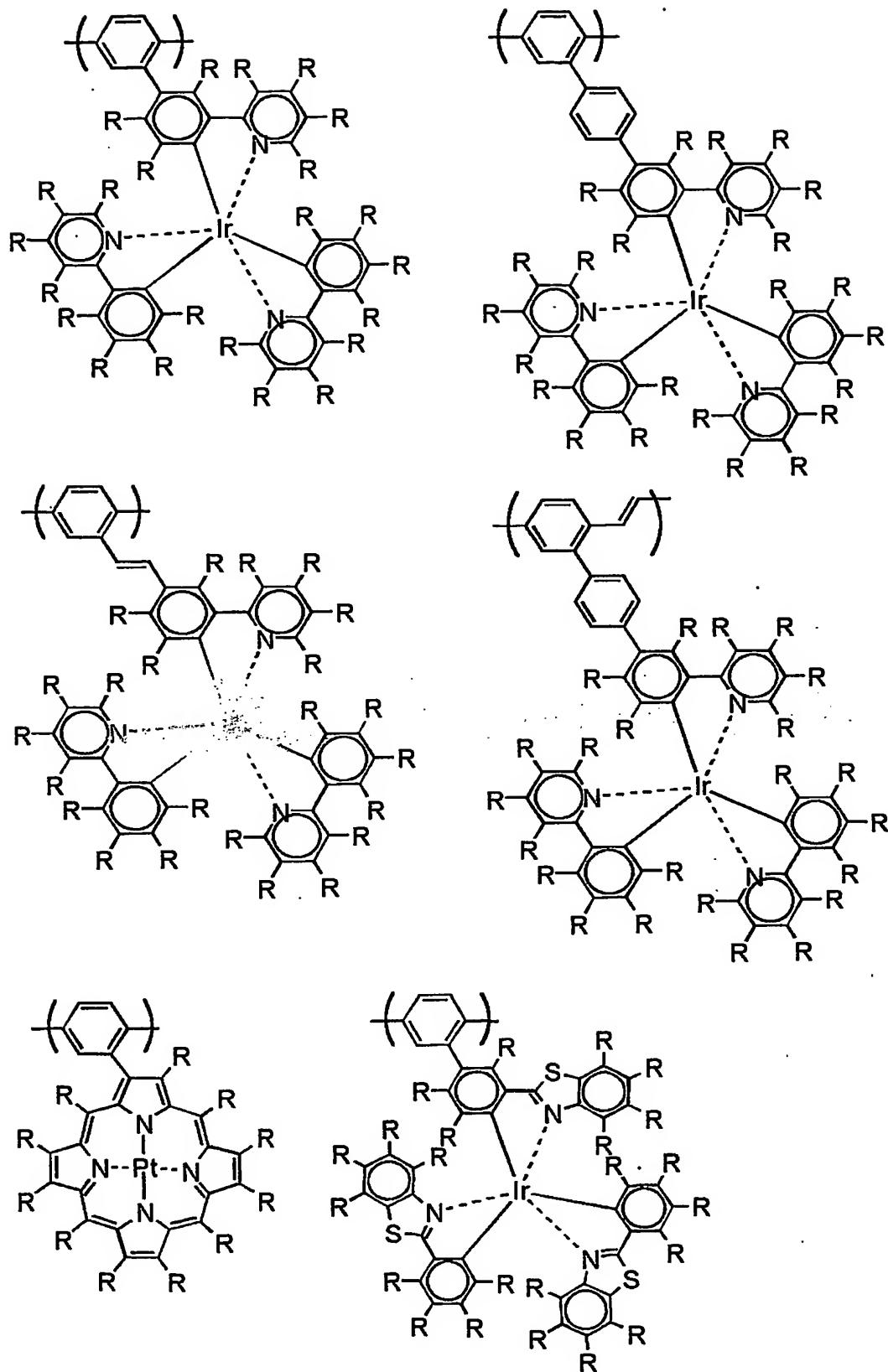
【0105】

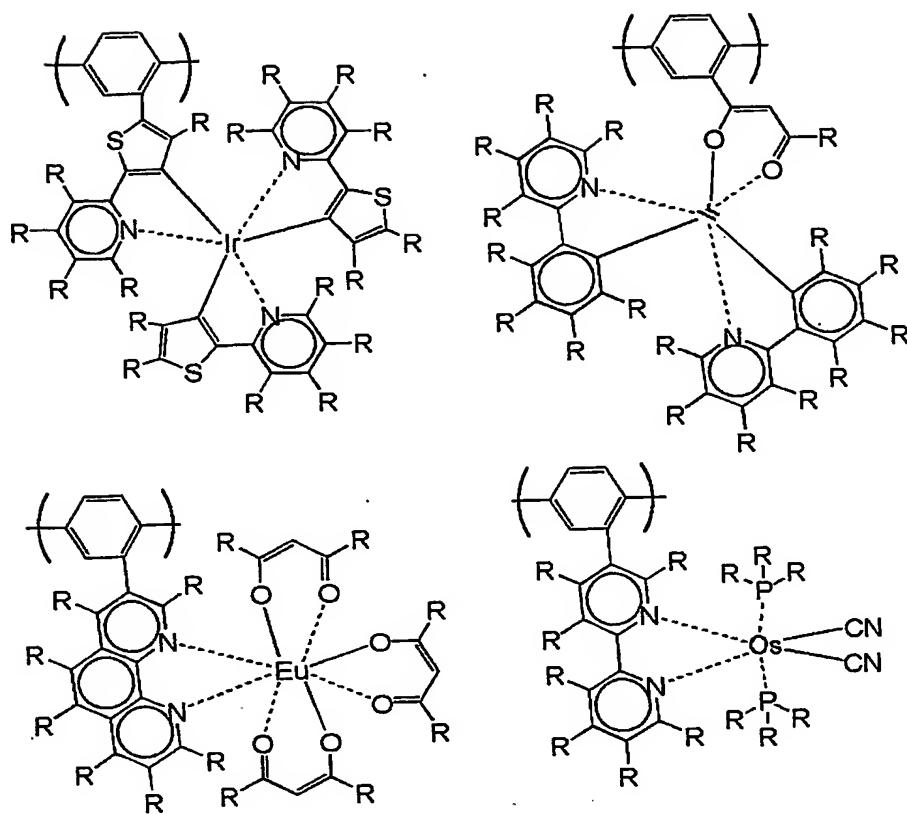
また、本発明のポリマーは、ランダム、ブロックまたはグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えばブロック性を帶びたランダム共重合体であってもよい。蛍光の量子収率の高い高分子蛍光体を得る観点からは完全なランダム共重合体よりブロック性を帶びたランダム共重合体やブロックまたはグラフト共重合体が好ましい。主鎖に枝分かれがあり、末端部が3つ以上ある場合やデンドリマーも含まれる。

【0106】

本発明の高分子発光体は3重項励起状態からの発光を示す錯体構造有する繰返し単位を0.01~10モル%含むことが好ましい。

ここで、3重項励起状態からの発光を示す錯体構造としては、前記に例示した三重項発光錯体から2つ以上のRを除いた分子団や、以下に示される構造が例示される。





【0107】

次に本発明の高分子発光体の製造方法について説明する。

本発明の高分子発光体が主鎖にビニレン基を有する場合には、例えば特開平5-202355号公報に記載の方法が挙げられる。すなわち、ホルミル基を有する化合物とホスホニウムメチル基を有する化合物との、もしくはホルミル基とホスホニウムメチル基とを有する化合物のWittig反応による重合、ビニル基を有する化合物とハロゲン原子を有する化合物とのHeck反応による重合、モノハロゲン化メチル基を2つあるいは2つ以上有する化合物の脱ハロゲン化水素法による重縮合、スルホニウムメチル基を2つあるいは2つ以上有する化合物のスルホニウム塩分解法による重縮合、ホルミル基を有する化合物とシアノ基を有する化合物とのKnoevenagel反応による重合などの方法、ホルミル基を2つあるいは2つ以上有する化合物のMcMurry反応による重合などを例示される。

本発明の高分子発光体が主鎖に三重結合を有する場合には、例えば、Heck

反応が利用できる。

【0108】

また、主鎖にビニレン基や三重結合を有しない場合には、例えば該当するモノマーから Suzukiカップリング反応により重合する方法、Grignard反応により重合する方法、Ni(0)触媒により重合する方法、FeCl₃等の酸化剤により重合する方法、電気化学的に酸化重合する方法、あるいは適当な脱離基を有する中間体高分子の分解による方法などが例示される。

【0109】

これらのうち、Wittig反応による重合、Heck反応による重合、Knoevenagel反応による重合、およびSuzukiカップリング反応により重合する方法、Grignard反応により重合する方法、Ni(0)触媒により重合する方法が、構造制御がしやすいので好ましい。

【0110】

具体的には、モノマーとなる、反応性置換基を複数有する化合物を、必要に応じ、有機溶媒に溶解し、例えばアルカリや適当な触媒を用い、有機溶媒の融点以上沸点以下で、反応させることができる。例えば、“オルガニック リアクションズ (Organic Reactions)”, 第14巻, 270-490頁, ジョンワイリー アンド サンズ (John Wiley & Sons, Inc.), 1965年、“オルガニック リアクションズ (Organic Reactions)”, 第27巻, 345-390頁, ジョンワイリー アンド サンズ (John Wiley & Sons, Inc.), 1982年、“オルガニック シンセシス (Organic Syntheses)”, コレクティブ第6巻 (Collective Volume VI), 407-411頁, ジョンワイリー アンド サンズ (John Wiley & Sons, Inc.), 1988年、ケミカル レビュー (Chem. Rev.), 第95巻, 2457頁 (1995年)、ジャーナル オブ オルガノメタリック ケミストリー (J. Organomet. Chem.), 第576巻, 147頁 (1999年)、ジャーナル オブ プラクティカル ケミストリー (J. Prakt. Chem.), 第336巻, 247頁 (1994年)、マクロモレキュラー ケミストリ

— マクロモレキュラー シンポジウム (Makromol. Chem., Macromol. Symp.) , 第12巻, 229頁 (1987年) などに記載の公知の方法を用いることができる。

【0111】

有機溶媒としては、用いる化合物や反応によっても異なるが、一般に副反応を抑制するために、用いる溶媒は十分に脱酸素処理を施し、不活性雰囲気化で反応を進行させることができが好ましい。また、同様に脱水処理を行うことが好ましい。但し、Suzukiカップリング反応のような水との2相系での反応の場合にはその限りではない。

【0112】

反応させるために適宜アルカリや適当な触媒を添加する。これらは用いる反応に応じて選択すればよい。該アルカリまたは触媒は、反応に用いる溶媒に十分に溶解するものが好ましい。アルカリまたは触媒を混合する方法としては、反応液をアルゴンや窒素などの不活性雰囲気下で攪拌しながらゆっくりとアルカリまたは触媒の溶液を添加するか、逆にアルカリまたは触媒の溶液に反応液をゆっくりと添加する方法が例示される。

【0113】

本発明の高分子発光体を高分子LEDに用いる場合、その純度が発光特性等の素子の性能に影響を与えるため、重合前のモノマーを蒸留、昇華精製、再結晶等の方法で精製したのちに重合することが好ましい。また重合後、再沈精製、クロマトグラフィーによる分別等の純化処理をすることが好ましい。

【0114】

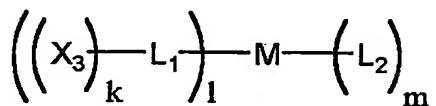
本発明の高分子発光体は下記式(7)および(8)で示されるモノマーを含む、2種以上のモノマーの共存下、縮合重合することにより好適に製造することができる。



(7)

(式中、 Ar_7 はアリーレン基または2価の複素環基を示す。 R_{17} 、 R_{18} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基またはシアノ基を示す。 Ar_7 上の置換基、 R_{17} 、 R_{18} のうち、少なくとも1つは上記式(2)または(3)で示される置換基を有する。 X_1 、 X_2 はそれぞれ独立にハロゲン原子、スルホンオキシ基、ホウ酸基、ホウ酸エステル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、モノハロゲン化メチル基、ホルミル基、シアノ基またはビニル基を示す。 n は0または1である。)

【0115】

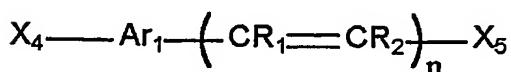


(8)

(式中、Mは原子番号50以上の原子で、該錯体にスピン-軌道相互作用があり、1重項状態と3重項状態間の項間交差が起きうる金属である。 L_1 、 L_2 は窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子または磷原子の1つ以上でMと結合する配位子を示す。 X_3 はハロゲン原子、スルホンオキシ基、ホウ酸基、ホウ酸エステル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、モノハロゲン化メチル基、ホルミル基、シアノ基またはビニル基を示す。 k は1~3の整数、 l は1~6の整数、 m は0~6の整数を示す。)

【0116】

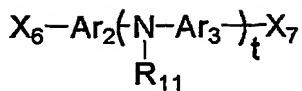
また、好ましくは下記式(9)、(10)および上記式(8)で示されるモノマーを含む、3種以上のモノマーの共存下、縮合重合することによって製造することができる。



(9)

(式中、 Ar_1 、 R_1 、 R_2 は上記と同じ。 X_4 、 X_5 はそれぞれ独立にハロゲン原子、スルホンオキシ基、ホウ酸基、ホウ酸エステル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、モノハロゲン化メチル基、ホルミル基、シアノ基またはビニル基を示す。 n は0または1である。)

【0117】



(10)

(式中、 Ar_2 、 Ar_3 、 R_{11} 、 t は上記と同じ。 X_6 、 X_7 はそれぞれ独立にハロゲン原子、スルホンオキシ基、ホウ酸基、ホウ酸エステル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、モノハロゲン化メチル基、ホルミル基、シアノ基またはビニル基を示す。ただし、 Ar_1 乃至 Ar_3 上の置換基、 R_1 、 R_2 または R_{11} のうち、少なくとも1つは上記式(2)または(3)で示される置換基を有する。)

【0118】

Ar_7 におけるアリーレン基または2価の複素環基としては、上記に例示のものと同様である。 R_{17} 、 R_{18} におけるアルキル基、アリール基、1価の複素環基としては、上記Rに例示のものと同様である。

【0119】

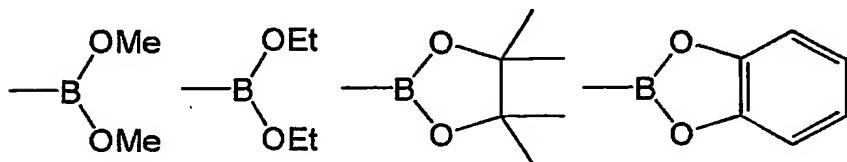
X_1 乃至 X_7 におけるハロゲン原子としては、塩素、臭素、よう素が例示される。

【0120】

スルホンオキシ基としては、ベンゼンスルホンオキシ基、p-トルエンスルホンオキシ基、メタンスルホンオキシ基、エタンスルボンオキシ基、トリフルオロメタンスルホンオキシ基が例示される。

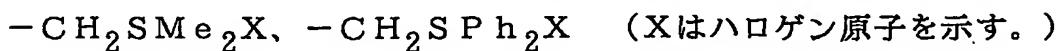
【0121】

ホウ酸エステル基としては、下記式で示される基が例示される。



【0122】

スルホニウムメチル基としては、下記式で示される基が例示される。



【0123】

ホスホニウムメチル基としては、下記式で示される基が例示される。

$-\text{CH}_2\text{PPh}_3\text{X}$ (Xはハロゲン原子を示す。)

【0124】

ホスホネートメチル基としては、下記式で示される基が例示される。

$-\text{CH}_2\text{P}(\text{=O})(\text{OR}')_2$ (R'はアルキル基、アリール基またはアリールアルキル基を示す。)

【0125】

モノハロゲン化メチル基としては、塩化メチル基、臭化メチル基、ヨウ化メチル基が例示される。

【0126】

Mで示される原子としては、レニウム原子、オスミウム原子、イリジウム原子、白金原子、金原子、ランタン原子、セリウム原子、プラセオジム原子、ネオジム原子、プロメチウム原子、サマリウム原子、ユーロピウム原子、ガドリニウム原子、テルビウム原子、ジスプロシウム原子などが例示され、好ましくはイリジウム原子、オスミウム原子、イリジウム原子、白金原子、金原子、サマリウム原子、ユーロピウム原子、ガドリニウム原子、テルビウム原子、ジスプロシウム原子であり、より好ましくはイリジウム原子、白金原子、金原子、ユーロピウム原子である。

【0127】

L_1 、 L_2 で示される配位子としては、アルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、スルホンオキシ基、シアノ基、複素環配位子、カルボニル配位子、エーテル配位子、ホスфин配位子、ホスファイト配位子、およびスルフィド配位子が挙げられる。

【0128】

L_1 、 L_2 で示される基のうち、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリール

アミノ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、イミノ基については、上記Rに記載の化合物が例示される。

【0129】

L_1 、 L_2 で示される基のうち、複素環配位子としては、ピリジン環、ピロール環、チオフェン環、オキサゾール、フラン環などの複素環類やベンゼン環が結合して構成された配位子で、具体的にはフェニルピリジン、2-(パラフェニルフェニル)ピリジン、7-ブロモベンゾ[h]キノリン、2-(4-チオフェン-2-イル)ピリジン、2-(4-フェニルチオフェン-2-イル)ピリジン、2-フェニルベンゾオキサゾール、2-(パラフェニルフェニル)ベンゾオキサゾール、2-フェニルベンゾチアゾール、2-(パラフェニルフェニル)ベンゾチアゾール、2-(ベンゾチオフェン-2-イル)ピリジン、1,10-フェナントロリン、2,3,7,8,12,13,17,18-オクタエチル-21H,23H-ポルフィリンなどが例示される。

【0130】

カルボキシル基は、炭素数2～20程度で、具体的にはアセチルオキシ基、トリフルオロアセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基が例示される。スルホンオキシ基としては、ベンゼンスルホンオキシ基、p-トルエンスルホンオキシ基、メタンスルホンオキシ基、エタンスルホンオキシ基、トリフルオロメタンスルホンオキシ基が例示される。

【0131】

カルボニル配位子としては、一酸化炭素やアセトン、ベンゾフェノンなどのケトン類、アセチルアセトン、アセナフトキノンなどのジケトン類、アセチルアセトナート、ジベンゾメチラート、テノイルトリフルオロアセトナートなどのジケトナート類が例示される。

【0132】

エーテル配位子としては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタンなどが例示される。

【0133】

ホスフィン配位子としては、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィノエ

タン、ジフェニルホスフィノプロパンが例示される。ホスファイト配位子としては、ジメチルホスファイト、ジフェニルfosファイトが例示される。

【0134】

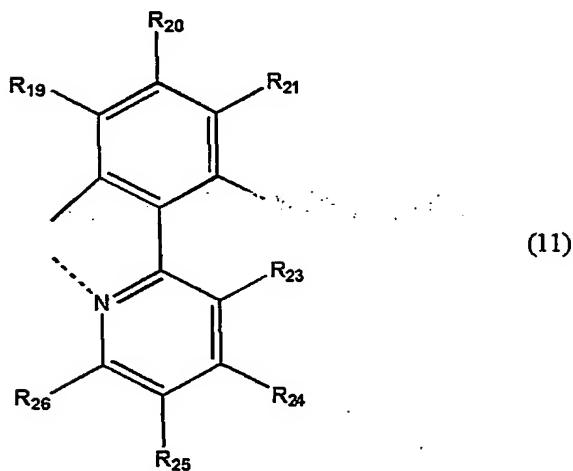
スルフィド配位子としては、ジメチルスルフィド、ジフェニルスルフィド、チオアニソールが例示される。

【0135】

L_1 、 L_2 で示される配位子としては、Mが少なくとも1つの炭素原子と結合する配位子である場合が好ましく、さらにMと結合して5員環を形成する2座配位子である場合により好ましい。

【0136】

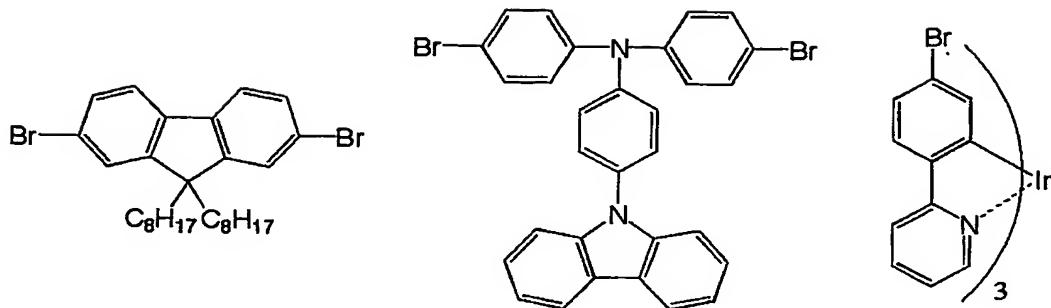
さらに好ましくは、下記式(11)で示される場合である。



(式中、 $R_{19} \sim R_{26}$ は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アルキルシリル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアミノ基、アリールシリル基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルキルアミノ基、アリールアルキルシリル基、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、シアノ基、または1価の複素環基を示す。 $R_{19} \sim R_{20}$ は互いに結合して環を形成してもよい。)

【0137】

本発明の高分子発光体は、例えば、以下に示すモノマーと0価のN_i触媒の共存下、縮合重合することにより製造することができる。



【0138】

次に、本発明の高分子LEDについて説明する。本発明の高分子LEDは、陽極および陰極からなる電極間に発光層を有する高分子LEDであり、該発光層が本発明の高分子発光体を含むことを特徴とする。

【0139】

また、本発明の高分子LEDとしては、陰極と発光層との間に、電子輸送層を設けた高分子LED、陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けた高分子LED、陰極と発光層との間に、電子輸送層を設け、かつ陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けた高分子LED等が挙げられる。

また、上記少なくとも一方の電極と発光層との間に該電極に隣接して導電性高分子を含む層を設けた高分子LED；少なくとも一方の電極と発光層との間に該電極に隣接して平均膜厚2nm以下のバッファー層を設けた高分子LEDが挙げられる。

【0140】

具体的には、以下のa)～d)の構造が例示される。

- a) 陽極／発光層／陰極
- b) 陽極／正孔輸送層／発光層／陰極
- c) 陽極／発光層／電子輸送層／陰極
- d) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

(ここで、／は各層が隣接して積層されていることを示す。以下同じ。)

【0141】

ここで、発光層とは、発光する機能を有する層であり、正孔輸送層とは、正孔

を輸送する機能を有する層であり、電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する層である。なお、電子輸送層と正孔輸送層を総称して電荷輸送層と呼ぶ。発光層、正孔輸送層、電子輸送層は、それぞれ独立に2層以上用いてよい。

【0142】

また、電極に隣接して設けた電荷輸送層のうち、電極からの電荷注入効率を改善する機能を有し、素子の駆動電圧を下げる効果を有するものは、特に電荷注入層（正孔注入層、電子注入層）と一般に呼ばれることがある。

【0143】

さらに電極との密着性向上や電極からの電荷注入の改善のために、電極に隣接して前記の電荷注入層又は膜厚2nm以下の絶縁層を設けてもよく、また、界面の密着性向上や混合の防止等のために電荷輸送層や発光層の界面に薄いバッファ一層を挿入してもよい。

【0144】

積層する層の順番や数、および各層の厚さについては、発光効率や素子特性を勘案して適宜用いることができる。

【0145】

本発明において、電荷注入層（電子注入層、正孔注入層）を設けた高分子LEDとしては、陰極に隣接して電荷注入層を設けた高分子LED、陽極に隣接して電荷注入層を設けた高分子LEDが挙げられる。

【0146】

例えば、具体的には、以下のe)～p)の構造が挙げられる。

- e) 陽極／電荷注入層／発光層／陰極
- f) 陽極／発光層／電荷注入層／陰極
- g) 陽極／電荷注入層／発光層／電荷注入層／陰極
- h) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／陰極
- i) 陽極／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極
- j) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極
- k) 陽極／電荷注入層／発光層／電荷輸送層／陰極
- l) 陽極／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極

- m) 陽極／電荷注入層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- n) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電荷輸送層／陰極
- o) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- p) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極

【0147】

電荷注入層の具体的な例としては、導電性高分子を含む層、陽極と正孔輸送層との間に設けられ、陽極材料と正孔輸送層に含まれる正孔輸送材料との中間の値のイオン化ポテンシャルを有する材料を含む層、陰極と電子輸送層との間に設けられ、陰極材料と電子輸送層に含まれる電子輸送材料との中間の値の電子親和力を有する材料を含む層などが例示される。

【0148】

上記電荷注入層が導電性高分子を含む層の場合、該導電性高分子の電気伝導度は、 10^{-5} S/cm 以上 10^3 S/cm 以下であることが好ましく、発光画素間のリーク電流を小さくするためには、 10^{-5} S/cm 以上 10^2 S/cm 以下がより好ましく、 10^{-5} S/cm 以上 10^1 S/cm 以下がさらに好ましい。

【0149】

通常は該導電性高分子の電気伝導度を 10^{-5} S/cm 以上 10^3 S/cm 以下とするために、該導電性高分子に適量のイオンをドープする。

【0150】

ドープするイオンの種類は、正孔注入層であればアニオン、電子注入層であればカチオンである。アニオンの例としては、ポリスチレンスルホン酸イオン、アルキルベンゼンスルホン酸イオン、樟脑スルホン酸イオンなどが例示され、カチオンの例としては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンなどが例示される。

【0151】

電荷注入層の膜厚としては、例えば 1 nm ～ 100 nm であり、 2 nm ～ 50 nm が好ましい。

【0152】

電荷注入層に用いる材料は、電極や隣接する層の材料との関係で適宜選択され

ばよく、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリピロールおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、ポリキノリンおよびその誘導体、ポリキノキサリンおよびその誘導体、芳香族アミン構造を主鎖または側鎖に含む重合体などの導電性高分子、金属フタロシアニン（銅フタロシアニンなど）、カーボンなどが例示される。

【0153】

膜厚2nm以下の絶縁層は電荷注入を容易にする機能を有するものである。上記絶縁層の材料としては、金属フッ化物、金属酸化物、有機絶縁材料等が挙げられる。膜厚2nm以下の絶縁層を設けた高分子LEDとしては、陰極に隣接して膜厚2nm以下の絶縁層を設けた高分子LED、陽極に隣接して膜厚2nm以下の絶縁層を設けた高分子LEDが挙げられる。

【0154】

具体的には、例えば、以下のq)～a b)の構造が挙げられる。

- q) 陽極／膜厚2nm以下の絶縁層／発光層／陰極
- r) 陽極／発光層／膜厚2nm以下の絶縁層／陰極
- s) 陽極／膜厚2nm以下の絶縁層／発光層／膜厚2nm以下の絶縁層／陰極
- t) 陽極／膜厚2nm以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／陰極
- u) 陽極／正孔輸送層／発光層／膜厚2nm以下の絶縁層／陰極
- v) 陽極／膜厚2nm以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／膜厚2nm以下の絶縁層／陰極
- w) 陽極／膜厚2nm以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／陰極
- x) 陽極／発光層／電子輸送層／膜厚2nm以下の絶縁層／陰極
- y) 陽極／膜厚2nm以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／膜厚2nm以下の絶縁層／陰極
- z) 陽極／膜厚2nm以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- a a) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／膜厚2nm以下の絶縁層／陰極
- a b) 陽極／膜厚2nm以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／膜厚2nm以下の絶縁層／陰極

【0155】

高分子LED作成の際に、本発明の有機溶媒可溶性の高分子発光体を用いることにより、溶液から成膜する場合、この溶液を塗布後乾燥により溶媒を除去するだけでもよく、また電荷輸送材料や発光材料を混合した場合においても同様な手法が適用でき、製造上非常に有利である。溶液からの成膜方法としては、スピンドル法、キャスティング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0156】

発光層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、例えば1nmから1μmであり、好ましくは2nm～500nmであり、さらに好ましくは5nm～200nmである。

【0157】

本発明の高分子LEDにおいては、発光層に上記高分子発光体以外の発光材料を混合して使用してもよい。また、本発明の高分子LEDにおいては、上記高分子発光体以外の発光材料を含む発光層が、上記高分子発光体を含む発光層と積層されていてもよい。

【0158】

該発光材料としては、公知のものが使用できる。低分子化合物では、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセンもしくはその誘導体、ペリレンもしくはその誘導体、ポリメチン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエンもしくはその誘導体、またはテトラフェニルブタジエンもしくはその誘導体などを用いることができる。

【0159】

具体的には、例えば特開昭57-51781号、同59-194393号公報に記載されているもの等、公知のものが使用可能である。

【0160】

本発明の高分子LEDが正孔輸送層を有する場合、使用される正孔輸送材料としては、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリピロールもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体などが例示される。

【0161】

具体的には、該正孔輸送材料として、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

【0162】

これらの中で、正孔輸送層に用いる正孔輸送材料として、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミン化合物基を有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体等の高分子正孔輸送材料が好ましく、さらに好ましくはポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体である。低分子の正孔輸送材料の場合には、高分子バインダーに分散させて用いることが好ましい。

【0163】

ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体は、例えばビニルモノマーからカチオン重合またはラジカル重合によって得られる。

【0164】

ポリシランもしくはその誘導体としては、ケミカル・レビュー (Chem. R

e.v.) 第89巻、1359頁(1989年)、英國特許GB2300196号公開明細書に記載の化合物等が例示される。合成方法もこれらに記載の方法を用いることができるが、特にキッピング法が好適に用いられる。

【0165】

ポリシロキサンもしくはその誘導体は、シロキサン骨格構造には正孔輸送性がほとんどないので、側鎖または主鎖に上記低分子正孔輸送材料の構造を有するものが好適に用いられる。特に正孔輸送性の芳香族アミンを側鎖または主鎖に有するものが例示される。

【0166】

正孔輸送層の成膜の方法に制限はないが、低分子正孔輸送材料では、高分子バインダーとの混合溶液からの成膜による方法が例示される。また、高分子正孔輸送材料では、溶液からの成膜による方法が例示される。

【0167】

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、正孔輸送材料を溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、二塩基チレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【0168】

溶液からの成膜方法としては、溶液からのスピンドルコート法、キャスティング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0169】

混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレー

ト、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサン等が例示される。

【0170】

正孔輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該正孔輸送層の膜厚としては、例えば1 nmから1 μmであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～200 nmである。

【0171】

本発明の高分子LEDが電子輸送層を有する場合、使用される電子輸送材料としては公知のものが使用でき、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンもしくはその誘導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、ナフトキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンもしくはその誘導体、ジフェニルジシアノエチレンもしくはその誘導体、ジフェノキノン誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体等が例示される。

【0172】

具体的には、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

【0173】

これらのうち、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体が好ましく、2-(4-ビフェニリル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾ-

ル、ベンゾキノン、アントラキノン、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ポリキノリンがさらに好ましい。

【0174】

電子輸送層の成膜法としては特に制限はないが、低分子電子輸送材料では、粉末からの真空蒸着法、または溶液もしくは溶融状態からの成膜による方法が、高分子電子輸送材料では溶液または溶融状態からの成膜による方法がそれぞれ例示される。溶液または溶融状態からの成膜時には、高分子バインダーを併用してもよい。

【0175】

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、電子輸送材料および/または高分子バインダーを溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブ等のエステル系溶媒が例示される。

【0176】

溶液または溶融状態からの成膜方法としては、スピンドルコート法、キャスティング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0177】

混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また、可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリ(2, 5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、またはポリシロキサンなど

が例示される。

【0178】

電子輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該電子輸送層の膜厚としては、例えば1 nmから1 μ mであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～200 nmである。

【0179】

本発明の高分子LEDを形成する基板は、電極を形成し、該高分子LEDの各層を形成する際に変化しないものであればよく、例えばガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコン基板などが例示される。不透明な基板の場合には、反対の電極が透明または半透明であることが好ましい。

【0180】

通常、陽極および陰極からなる電極のうち少なくとも一方が透明または半透明であり、陽極側が透明または半透明であることが好ましい。

該陽極の材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、およびそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキサイド(ITO)、インジウム・亜鉛・オキサイド等からなる導電性ガラスを用いて作成された膜(NEESAなど)や、金、白金、銀、銅等が用いられ、ITO、インジウム・亜鉛・オキサイド、酸化スズが好ましい。作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。また、該陽極として、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体などの有機の透明導電膜を用いてもよい。

【0181】

陽極の膜厚は、光の透過性と電気伝導度とを考慮して、適宜選択することができるが、例えば10 nmから10 μ mであり、好ましくは20 nm～1 μ mであり、さらに好ましくは50 nm～500 nmである。

【0182】

また、陽極上に、電荷注入を容易にするために、フタロシアニン誘導体、導電性高分子、カーボンなどからなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚2nm以下の層を設けてもよい。

【0183】

本発明の高分子LEDで用いる陰極の材料としては、仕事関数の小さい材料が好ましい。例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウムなどの金属、およびそれらのうち2つ以上の合金、あるいはそれらのうち1つ以上と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タンクステン、錫のうち1つ以上の合金、グラファイトまたはグラファイト層間化合物等が用いられる。合金の例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金、インジウム-銀合金、マグネシウム-アルミニウム合金、リチウム-マグネシウム合金、リチウム-インジウム合金、カルシウム-アルミニウム合金などが挙げられる。陰極を2層以上の積層構造としてもよい。

【0184】

陰極の膜厚は、電気伝導度や耐久性を考慮して、適宜選択することができるが、例えば10nmから10μmであり、好ましくは20nm~1μmであり、さらに好ましくは50nm~500nmである。

【0185】

陰極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、また金属薄膜を熱圧着するラミネート法等が用いられる。また、陰極と有機物層との間に、導電性高分子からなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚2nm以下の層を設けても良く、陰極作製後、該高分子LEDを保護する保護層を装着していてもよい。該高分子LEDを長期安定的に用いるためには、素子を外部から保護するために、保護層および/または保護カバーを装着することが好ましい。

【0186】

該保護層としては、高分子化合物、金属酸化物、金属フッ化物、金属ホウ化物などを用いることができる。また、保護カバーとしては、ガラス板、表面に低透水率処理を施したプラスチック板などを用いることができ、該カバーを熱効果樹脂や光硬化樹脂で素子基板と貼り合わせて密閉する方法が好適に用いられる。スペーサーを用いて空間を維持すれば、素子がキズつくのを防ぐことが容易である。該空間に窒素やアルゴンのような不活性なガスを封入すれば、陰極の酸化を防止することができ、さらに酸化バリウム等の乾燥剤を該空間内に設置することにより製造工程で吸着した水分が素子にダメージを与えるのを抑制することが容易となる。これらのうち、いずれか1つ以上の方策をとることが好ましい。

【0187】

本発明の高分子発光素子は、面状光源、セグメント表示装置、ドットマトリックス表示装置または液晶表示装置のバックライトに用いることができる。

本発明の高分子LEDを用いて面状の発光を得るために、面状の陽極と陰極が重なり合うように配置する方法。また、パターン状の発光を得るために、前記面状の発光素子の表面にパターン状の窓を設けたマスクを設置する方法、非発光部の有機物層を極端に厚く形成し実質的に非発光とする方法、陽極または陰極のいずれか一方、または両方の電極をパターン状に形成する方法がある。これらのいずれかの方法でパターンを形成し、いくつかの電極を独立にON/OFFできるように配置することにより、数字や文字、簡単な記号などを表示できるセグメントタイプの表示素子が得られる。更に、ドットマトリックス素子とするためには、陽極と陰極をともにストライプ状に形成して直交するように配置すればよい。複数の種類の発光色の異なる高分子発光体を塗り分ける方法や、カラーフィルターまたは発光変換フィルターを用いる方法により、部分カラー表示、マルチカラー表示が可能となる。ドットマトリックス素子は、パッシブ駆動も可能であるし、TFTなどと組み合わせてアクティブ駆動しても良い。これらの表示素子は、コンピュータ、テレビ、携帯端末、携帯電話、カーナビゲーション、ビデオカメラのビューファインダーなどの表示装置として用いることができる。

【0188】

さらに、前記面状の発光素子は、自発光薄型であり、液晶表示装置のバックライト用の面状光源、あるいは面状の照明用光源として好適に用いることができる。また、フレキシブルな基板を用いれば、曲面状の光源や表示装置としても使用できる。

【0189】

【発明の効果】

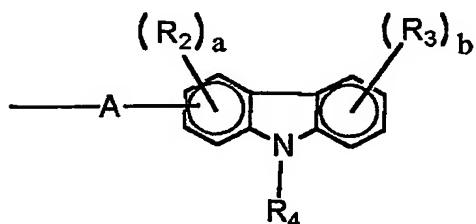
本発明の高分子発光体は、3重項発光錯体構造を分子内に有し、工業的に簡便な、スピンドルコート法、インクジェット法、印刷法などの塗布法により発光層を形成しうる。また、本発明の高分子発光体は、3重発光錯体を含んでおり、高い発光効率を示しうる。したがって、本発明の高分子発光体は高分子LEDの発光材料などに好適に用いることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

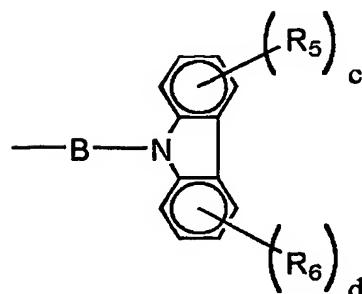
【課題】 3重項発光錯体構造を分子内に有し、塗布法により発光層を形成しうる新規な高分子発光体を提供する。

【解決手段】 高分子発光体であって、該発光体がその主鎖または側鎖に3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を有し、かつ下記一般式(2)または(3)で示される1価の基を有する高分子発光体。



(2)

(式中、Aは、共役系の2価の基である。R₂およびR₃はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基等を示す。R₄は、アルキル基、アリール基等を示す。aは、0～3の整数を示す。bは、0～4の整数を示す。)



(3)

(式中、Bは、共役系の2価の基である。R₅、R₆は、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基等を示す。c、dは、それぞれ独立に0～4の整数を示す)

【選択図】

なし

出願人履歴情報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名 住友化学工業株式会社